

DERWENT-ACC-NO: 1991-344768  
DERWENT-WEEK: 199147  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ink jet recording method giving images of good hue - using ink contg.  
pyrazole-contg. magenta dye

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD [FUJF]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0026406 (February 6, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03231975 A	October 15, 1991	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP03231975A	N/A	1990JP-0026406	February 6, 1990

INT-CL (IPC): B41M005/00; C09D011/00  
ABSTRACTED-PUB-NO: JP03231975A

BASIC-ABSTRACT:

In an ink jet recording method where ink is sprayed on an image-forming material in droplets to record images on it, the improvement which comprises that the ink contains a dye(s) of formula (I), where each R1-2=H, halogen, alkyl, cycloalkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, aralkyl, cyano, acylamino, sulphonylamino, ureide, alkythio, arylthio, alkoxycarbon yl, carbamoyl, sulphamoyl, sulphonyl, acyl or amino, each R3-4=H, alkyl, cycloalkyl, aralkyl or aryl, each R3 and 4, R2 and 3 and 4 can bond with each other to form a ring, =an integer of 0-3, each X, Y and Z=(a) or N, R5=H, alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, a heterocyclic ring, alkoxy, aryloxy or amino and, when X=Y=(a) or Y=Z=(a), each (X and Y) and (Y and Z) can bond with each other to form a satd. or unsatd. carbon ring.

Oxidation coupling of cpds. (II) and (III) gives a cpd. of formula (I).

USE/ADVANTAGE - The recording method is capable of giving printed images contg. magenta dye(s) of formula (I) with excellent hue. The solvent is water and/or organic solvents.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A82 E23 G02 P75

CPI-CODES: A12-W07F; E25-C; G02-A04B; G05-F;

⑫ 公開特許公報(A) 平3-231975

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 D 11/00  
B 41 M 5/00  
C 09 D 11/02

識別記号

PSZ  
E  
PTF

庁内整理番号

6917-4J  
8305-2H  
6917-4J

③ 公開 平成3年(1991)10月15日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 29 頁)

④ 発明の名称 インクジェット記録方法

② 特 願 平2-26406

② 出 願 平2(1990)2月6日

⑦ 発 明 者 田 中 貢 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内

⑦ 発 明 者 御 子 柴 尚 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内

⑦ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

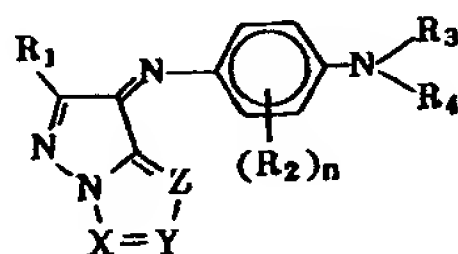
明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) 記録液を液滴状に噴射して受像材料上に画  
像を記録するインクジェット記録方法において、  
下記記録液が一般式(Ⅰ)で表わされる色素を含  
むことを特徴とするインクジェット記録方法。

一般式(Ⅰ)



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、  
アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、  
アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、  
シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、  
ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、  
アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スル  
ファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ

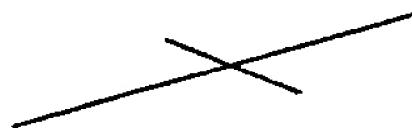
- 1 -

基を表わし、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、  
シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基を  
表わす。R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は互いに結合して環を形成し  
てもよく、また、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>あるいはR<sub>2</sub>とR<sub>4</sub>  
が結合して環を形成してもよい。nは0~3の整  
数を表わす。X、YおよびZは

$\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ -C- \end{array}$ または窒素原子を表わす(R<sub>5</sub>は水素原子、  
アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、  
アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、  
アミノ基を表わす)。

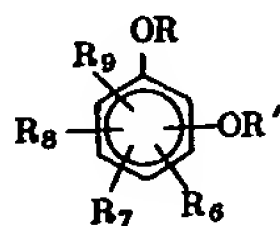
またXとYが $\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ -C- \end{array}$ の時あるいはYとZが $\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ -C- \end{array}$   
の時、互いに結合して飽和ないし不飽和炭素環を  
形成してもよい。

(2) 画像中に下記一般式(Ⅱ)で表わされる化  
合物を共存させることを特徴とする請求項(1)記載  
のインクジェット記録方法。



- 2 -

## 一般式(Ⅱ)



式中、RおよびR'は水素原子、アルキル基、アシル基、又はスルホニル基を表わし、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、水酸基またはハロゲン原子を表わす。ORとOR'のうち少なくとも一つは、これらのオルト位にあるR<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>のいずれかと互いに結合して、5員もしくは6員環を形成してもよく、またR<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>のうち互いにオルト位の関係にある少なくとも一組が互いに結合して5員もしくは6員環を形成してもよい。

(3) 一般式(Ⅰ)で表わされる色素がスルホ基を有さず、記録液の溶媒が主として有機溶剤であることを特徴とする請求項(1)記載のインクジェット記録方法。

- 3 -

5員もしくは6員環を形成してもよい。

## 3 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はインクジェット記録方法に関し、特に色相の優れた画像を形成するインクジェット記録方法に関する。

## (従来の技術)

インクジェットによる記録は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、カラー記録が容易であることなどの特徴を有し、今後の発展が期待されている記録法である。

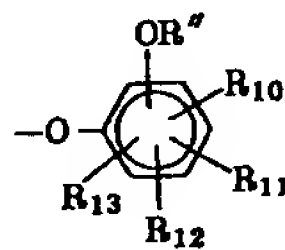
現在インクジェット用インクとして、高沸点の有機溶剤を使用した油性インクを用いる方式と、水と水混和性有機溶剤を使用した水性インクを用いる方式とがある。いずれの方式でも、使用される色素は、溶剤に対する溶解性が高いこと、色相が優れていること、光や熱に安定であること、人体に対する毒性が低いこと、純度が高く安価に入手できることなどの要件を兼ね備えている必要が

- 5 -

(4) 一般式(Ⅰ)で表わされる色素が少なくともスルホ基を1個有し、記録液の溶媒が主として水であることを特徴とする請求項(1)記載のインクジェット記録方法。

(5) 一般式(Ⅰ)で表わされる色素が下記一般式(Ⅲ)で表わされる基を有することを特徴とする請求項(1)記載のインクジェット記録方法。

## (Ⅲ)



式中R''はアルキル基を表わし、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、水酸基またはハロゲン原子を表わす。OR''とオルト位にあるR<sub>9</sub>～R<sub>12</sub>のいずれかと互いに結合して5員もしくは6員環を形成してもよく、またR<sub>9</sub>～R<sub>12</sub>のうち互いにオルト位の関係にある少なくとも一組が結合して

- 4 -

ある。これらの要件を満たす色素を選択することは相当な困難を伴うが、特に満足できるマゼンタ色相を有する色素はこれまでに見いだされていなかった。

## (本発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は前記従来の欠点を解決することであり、特に良好な色相を有するマゼンタ色素を含む画像を形成するのに適したインクジェット記録法を得ることにある。

## (課題を解決するための手段)

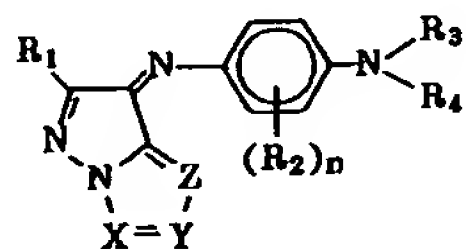
下記一般式(Ⅰ)で表わされる色素を含むインクジェット用記録液により記録を行なうことにより前記の欠点が解決されることが判明し、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は以下の通りである。

(1) 記録液を液滴状に噴射して画像を記録するインクジェット記録方法において、下記記録液が一般式(Ⅰ)で表わされる色素を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

- 6 -

## 一般式(Ⅰ)



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基を表わし、 $R_3$ 、 $R_4$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基を表わす。 $R_3$ と $R_4$ は互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_2$ と $R_3$ あるいは $R_2$ と $R_4$ が結合して環を形成してもよい。 $n$ は0~3の整数を表わす。 $X$ 、 $Y$ および $Z$ は $-\overset{R_5}{\underset{|}{C}}-$ または窒素

- 7 -

$R_7$ 、 $R_8$ および $R_9$ はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、水酸基またはハロゲン原子を表わす。 $OR$ と $OR'$ のうち少なくとも一つは、これらのオルト位にある $R_5 \sim R_8$ のいずれかと互いに結合して5員もしくは6員環を形成してもよく、また $R_5 \sim R_8$ のうち互いにオルト位の関係にある少なくとも一組が互いに結合して5員もしくは6員環を形成してもよい。

(3) 一般式(Ⅰ)で表わされる色素がスルホ基を有さず、記録液の溶媒が主として有機溶剤であることを特徴とする前記(Ⅰ)記載のインクジェット記録方法。

(4) 一般式(Ⅰ)で表わされる色素が少なくともスルホ基を1個有し、記録液の溶媒が主として水であることを特徴とする前記(Ⅰ)記載のインクジェット記録方法。

(5) 一般式(Ⅰ)で表わされる色素が下記一般式(Ⅲ)で表わされる基を有することを特徴とする前記(Ⅰ)記載のインクジェット記録方法。

- 9 -

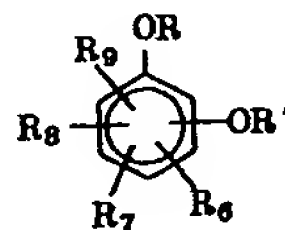
原子を表わす( $R_5$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表わす)。

また $X$ と $Y$ が $-\overset{R_5}{\underset{|}{C}}-$ の時あるいは $Y$ と $Z$ が $-\overset{R_5}{\underset{|}{C}}-$ の時、互いに結合して飽和ないし不飽和炭素環を形成してもよい。

上記の各置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

(2) 画像中に下記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物を共存させることを特徴とする前記(Ⅰ)記載のインクジェット記録方法。

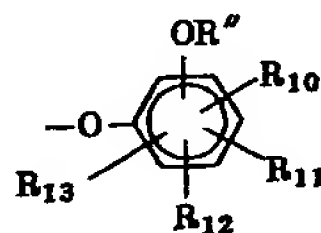
## 一般式(Ⅱ)



式中、 $R$ および $R'$ は水素原子、アルキル基、アシル基、又はスルホニル基を表わし、 $R_6$ 、

- 8 -

## (Ⅲ)



式中 $R''$ はアルキル基を表わし、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、および $R_{13}$ はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、水酸基またはハロゲン原子を表わす。 $OR''$ とオルト位にある $R_9 \sim R_{12}$ のいずれかと互いに結合して5員もしくは6員環を形成してもよく、また $R_9 \sim R_{12}$ のうち互いにオルト位の関係にある少なくとも一組が結合して5員もしくは6員環を形成してもよい。

以下に一般式(Ⅰ)について詳しく説明する。

$R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(炭素数1~12のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、1-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、

- 10 -

トリフルオロメチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルコキシ基(炭素数1~12のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基等)、アリール基(例えばフェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、p-クロロフェニル基、o-メトキシフェニル基、m-スルホプロピルアミノフェニル基、等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、p-メトキシフェニル基、o-メトキシフェノキシ基等)、アラール基(ベンジル基、2-フェネチル基等)、シアノ基、アシルアミノ基(アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、イソブチロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、m-スルホプロピルアミノベンゾイルアミノ基、等)、スルホニルアミノ基(メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、トリフルオロメタンスルホニルアミノ基等)、ウレイド基(3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、

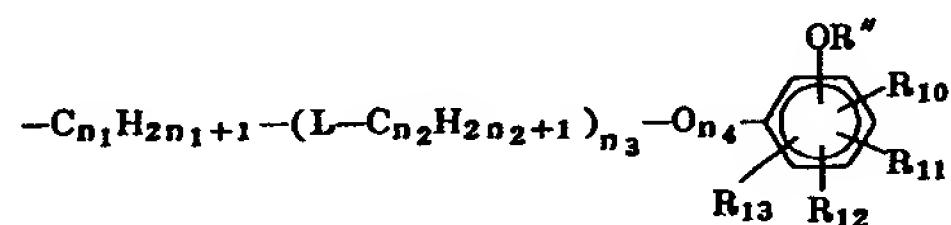
- 11 -

1,3-ジメチルウレイド基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、ブチルチオ基等)、アリールチオ基(フェニルチオ基、p-トリルチオ基等)、アルコシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、カルバモイル基(メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(ジメチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等)、アシル基(アセチル基、ブチロイル基等)、アミノ基(メチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、を表わす。

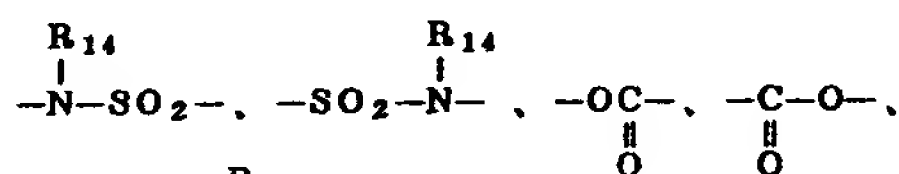
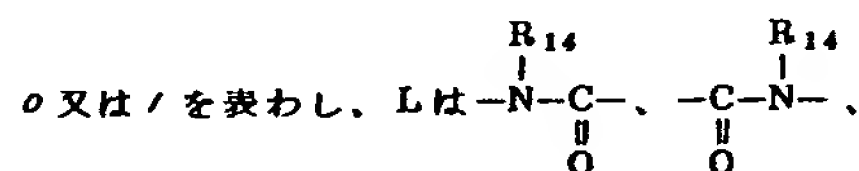
これらの中で特に好ましいものは炭素数8以下のアルキル基、炭素数8以下のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7以下のアシルアミノ基である。

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基(炭素数1~25のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1-ブチル基、ヒドロキシエチル基、シアノエチル基、

- 12 -



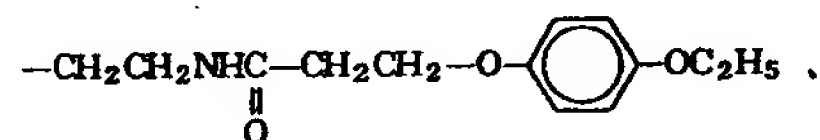
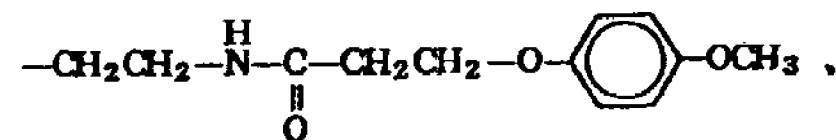
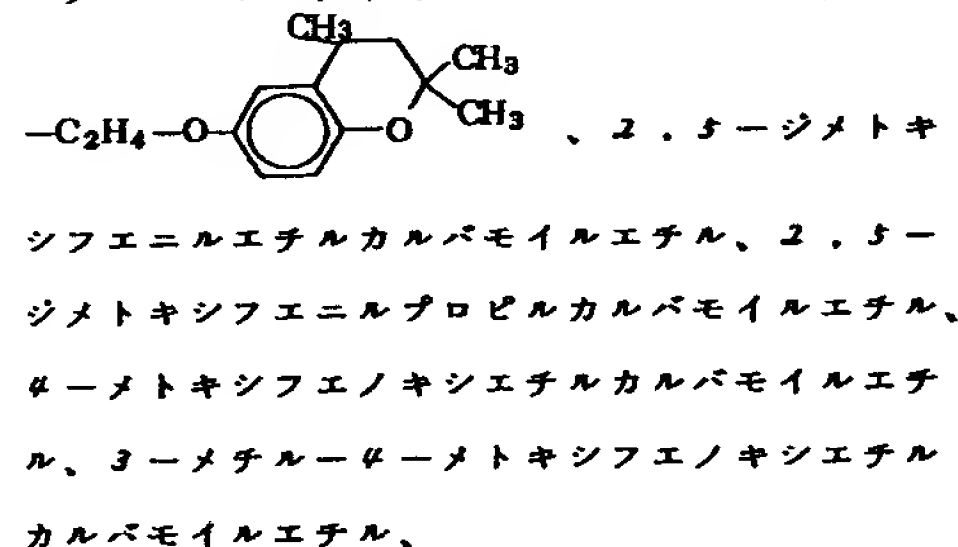
(n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>は1~5の整数を表わし、n<sub>3</sub>、n<sub>4</sub>は



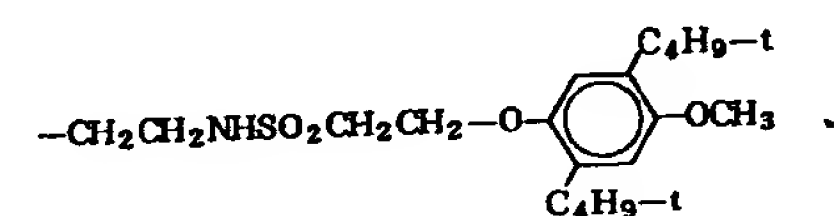
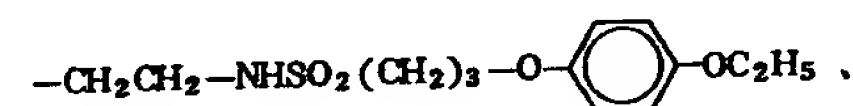
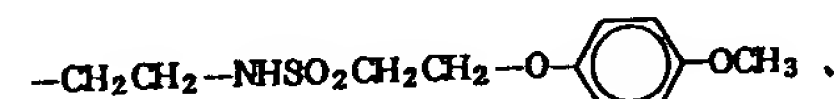
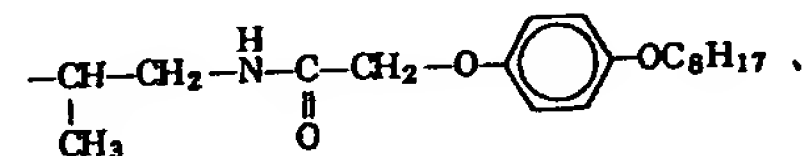
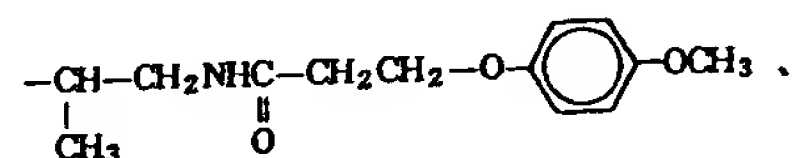
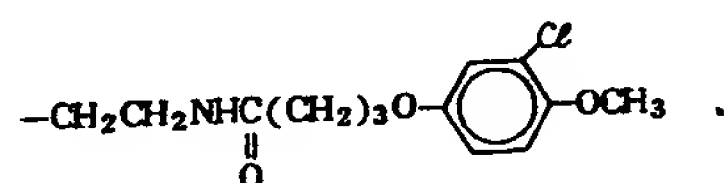
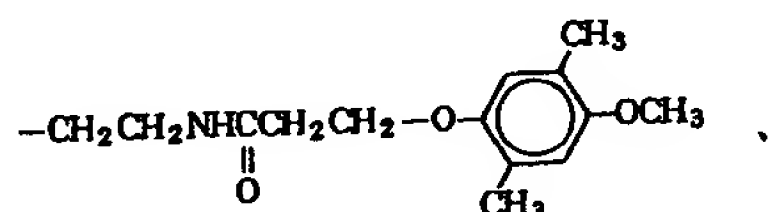
-O-又は $\begin{array}{c} \text{R}_{14} \\ | \\ \text{N}- \end{array}$ (R<sub>14</sub>は水素原子またはアルキル基)を表わし、R<sup>n</sup>はアルキル基を表わし、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、水酸基またはハロゲン原子を表わす。-OR<sup>n</sup>とオルト位にあるR<sub>9</sub>~R<sub>12</sub>のいずれかと互いに結合して5員もしくは6員環を形成してもよく、またR<sub>9</sub>~R<sub>12</sub>のうち互いにオルト位の関係にある少なくとも一組が結合して5員もしくは6員環を形成してもよい。例え

- 13 -

ば4-メトキシフェノキシエチル、4-メトキシフェノキシプロピル、4-エトキシフェノキシエチル、3-メチル-4-メトキシフェノキシエチル、2,5-ジメチル-4-メトキシフェノキシエチル、2,5-ジメトキシフェニルエチル、3-クロロ-4-メトキシフェノキシエチル、

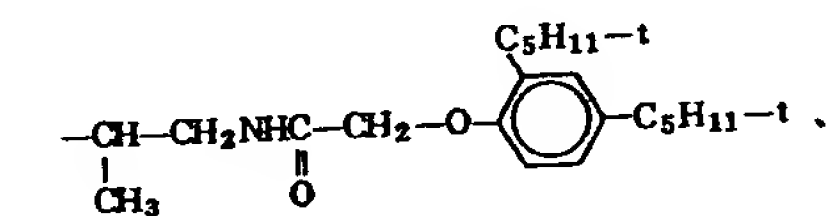
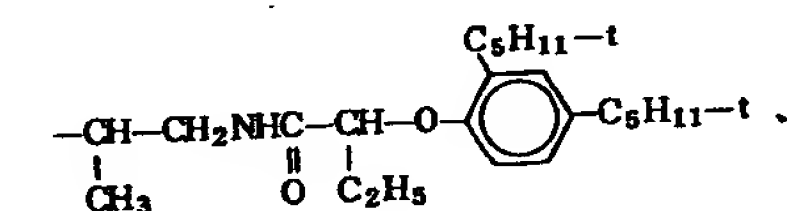
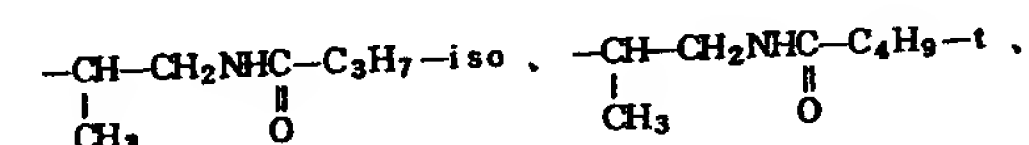
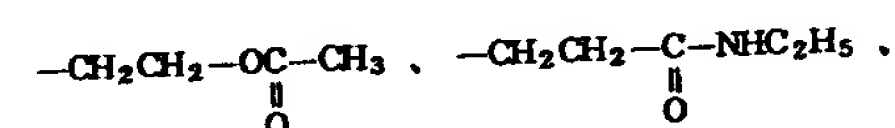
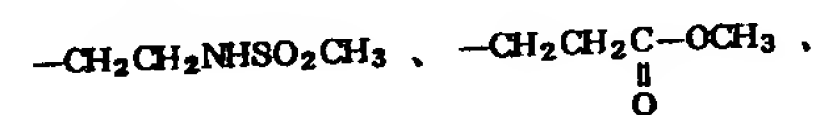
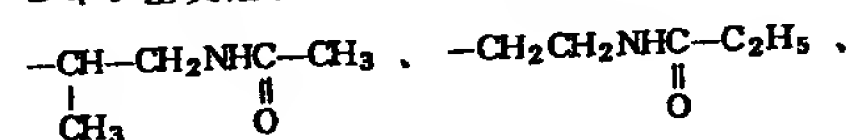


- 14 -

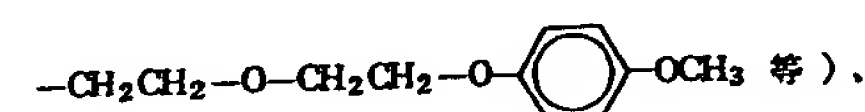
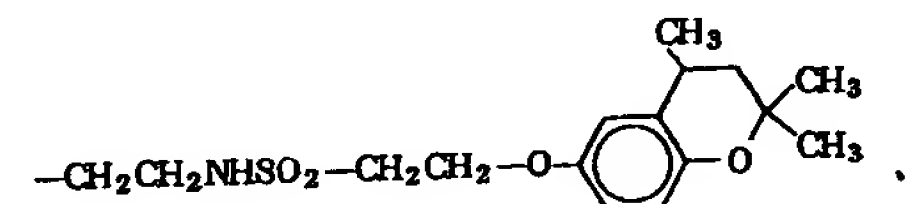
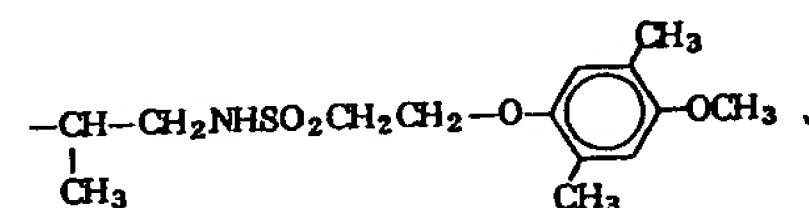
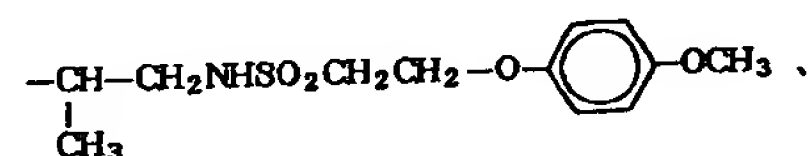
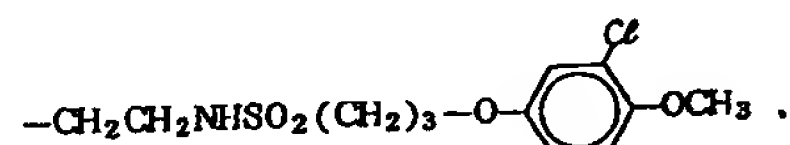


- / 5 -

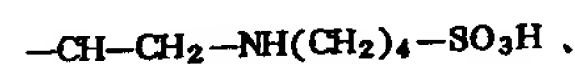
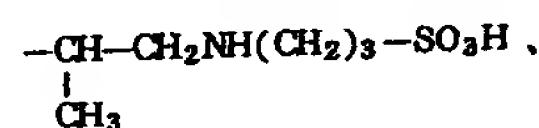
$-\text{C}_{n_1}\text{H}_{2n_1+1}-(\text{L}-\text{C}_{n_2}\text{H}_{2n_2+1})_{n_3}-\text{R}_{15}$  ( $n_1, n_2, n_3$ , Lは前記と同じ。R<sub>15</sub>はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基。例えば



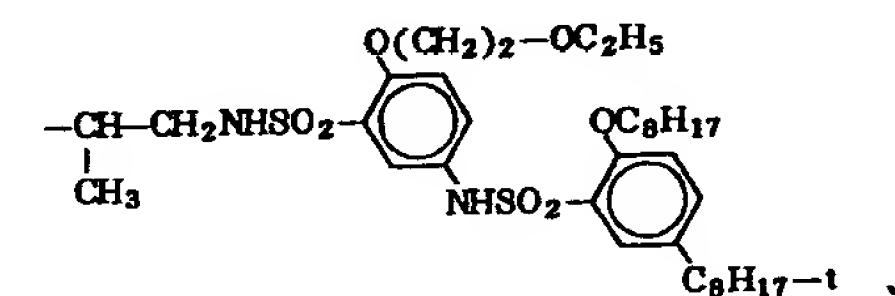
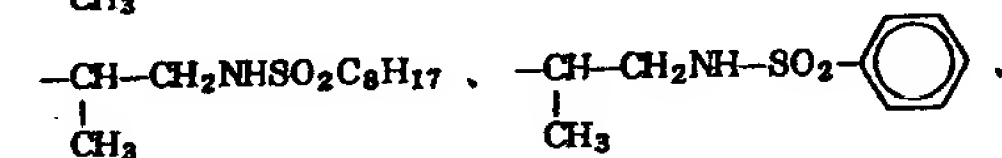
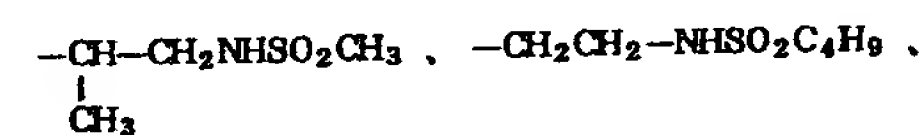
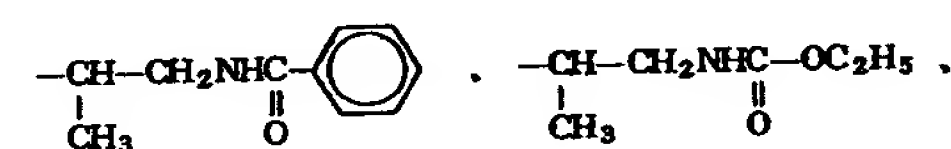
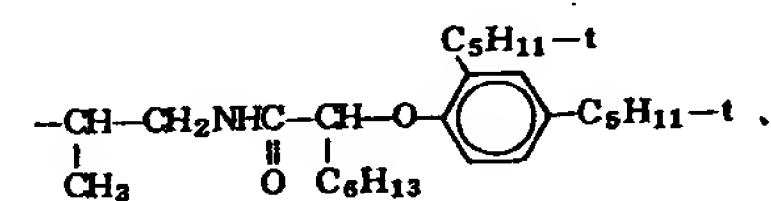
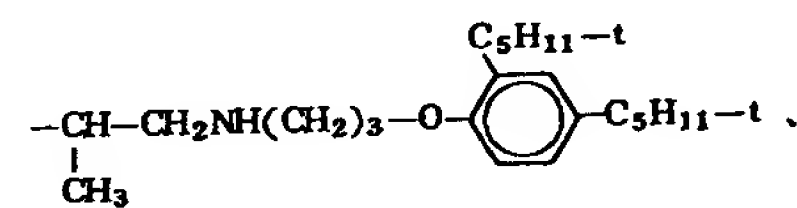
- / 7 -



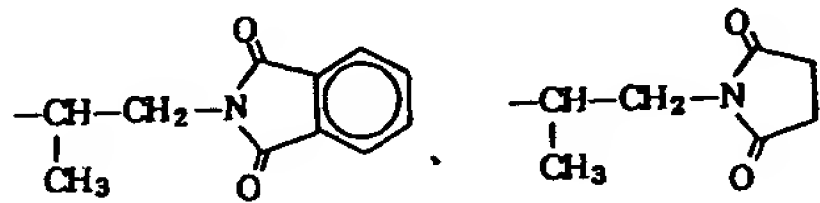
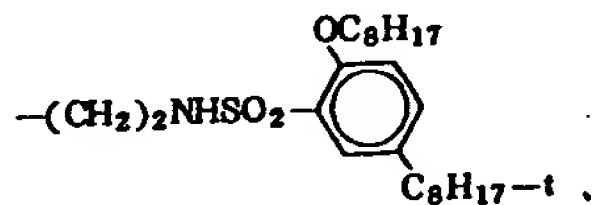
スルホプロピル基、スルホブチル基、



- / 6 -



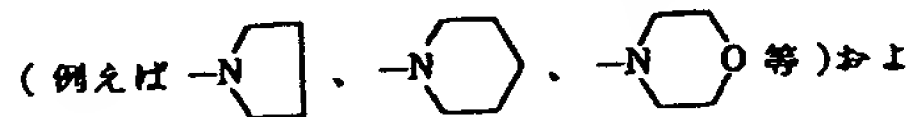
- / 8 -



等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(ベンジル基、4-スルホベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、p-トリル基等)を表わす。

これらの中で特に好ましいものは置換もしくは非置換の低級アルキル基である。

またR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が結合して環を形成するもの



およびR<sub>3</sub>またはR<sub>4</sub>とR<sub>2</sub>が結合して環を形成するもの(例えば

- 19 -

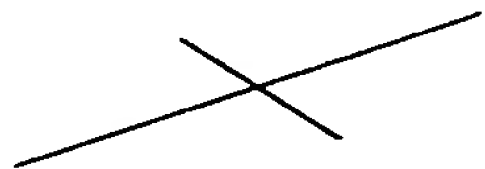
アミノ基を表わす。

X、Y、Zの好ましい例としてはX、Y、Zすべてが窒素原子のもの、X、Y、Zのうち2つが窒素原子のもの、X、Y、Zのうち1つのみ窒素原子のものを挙げることができ、特に好ましいものはX、Y、Zすべてが窒素原子のものおよびX、Y、Zのうち2つが窒素原子のものである。

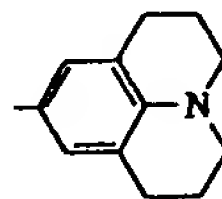
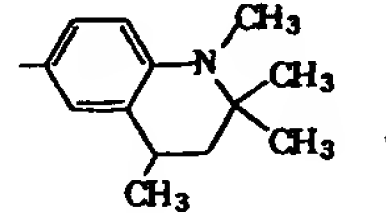
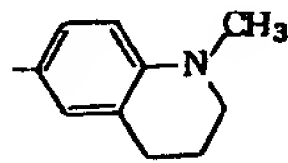
一般式(I)で表わされる色素のうち特に好ましいものは前記一般式(III)で表わされる基を1個又は2個含有する色素である。

油性インクに用いる場合、一般式(I)の色素にはスルホ基を含まないことが好ましく、水性インクに用いる場合、少なくとも1個のスルホ基を含むことが好ましい。

以下に本発明に用いられる一般式(I)で表わされる色素の好ましい具体例を示す。本発明はこれらに限定されるものではない。



- 21 -



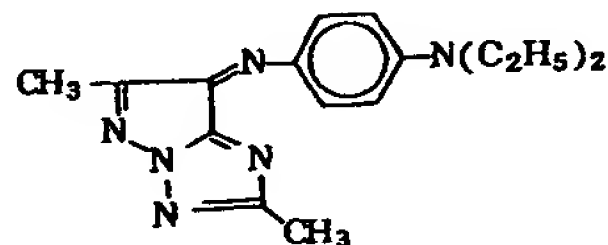
等)も好ましい例として挙げるこ

とができる。

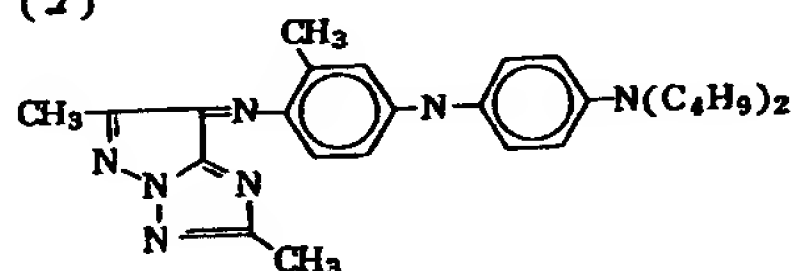
X、YおよびZは $\text{---}\overset{\text{R}_5}{\text{C}}\text{---}$ または窒素原子を表わし、R<sub>5</sub>は水素原子、アルキル基(炭素数1~25のアルキル基、具体的にはR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>に記載のものを挙げることができる。)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(ベンジル基、フェニルエチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3-アセチルアミノフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルフェニル基等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基等)。

- 20 -

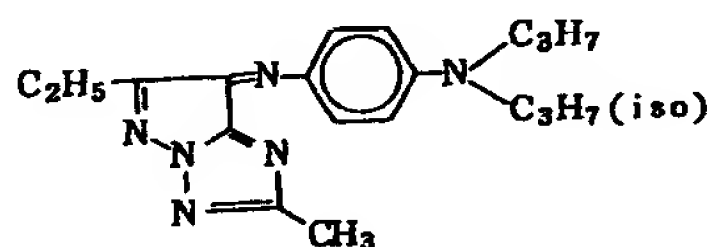
(1)



(2)

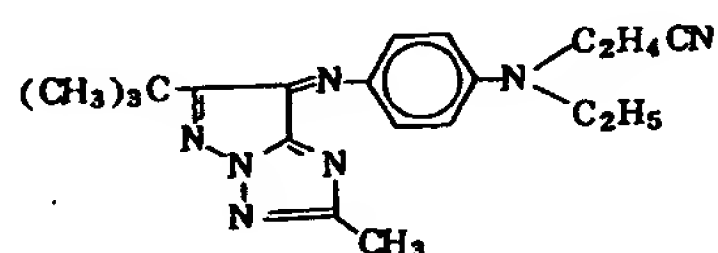


(3)

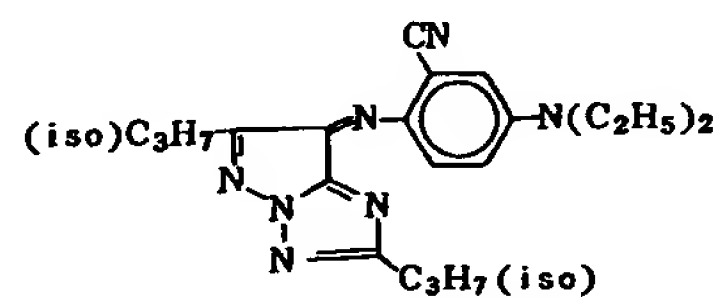


- 22 -

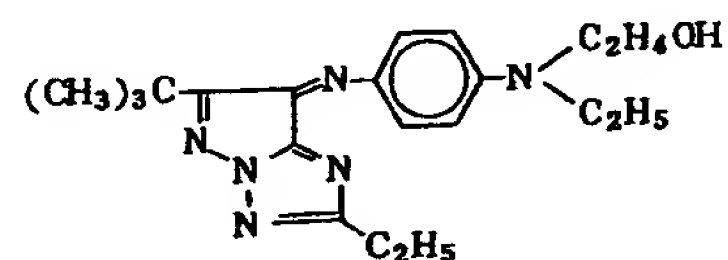
(4)



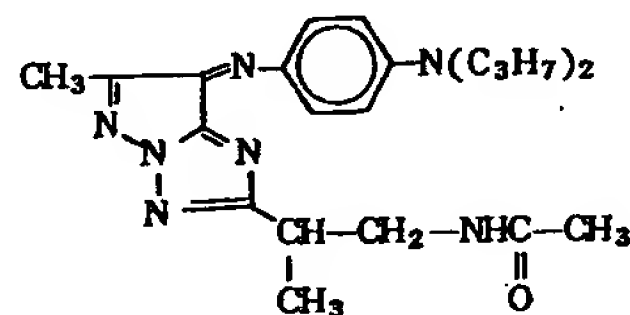
(7)



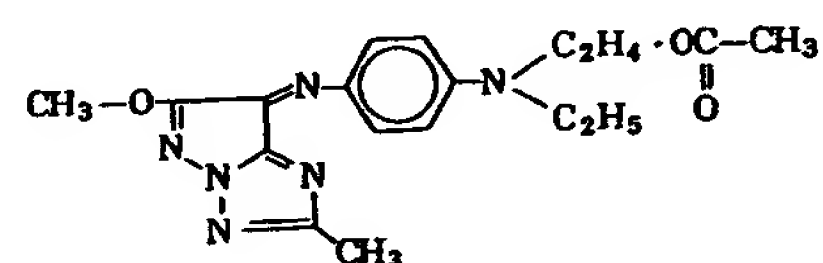
(5)



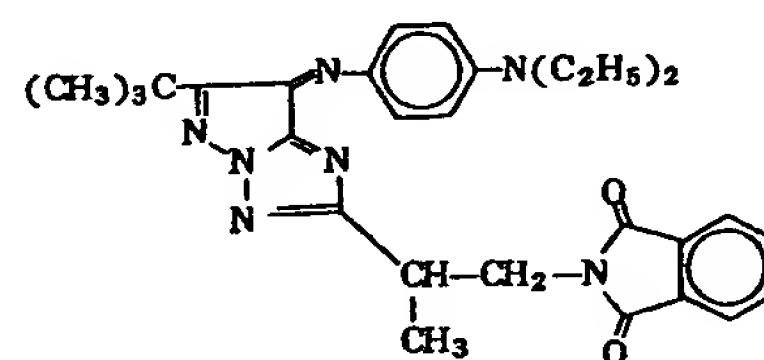
(8)



(6)



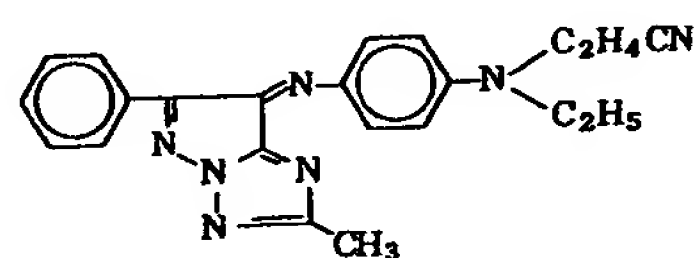
(9)



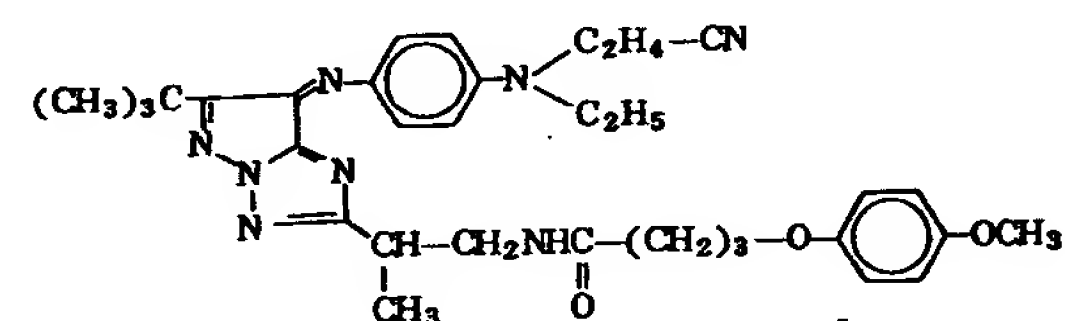
- 23 -

- 24 -

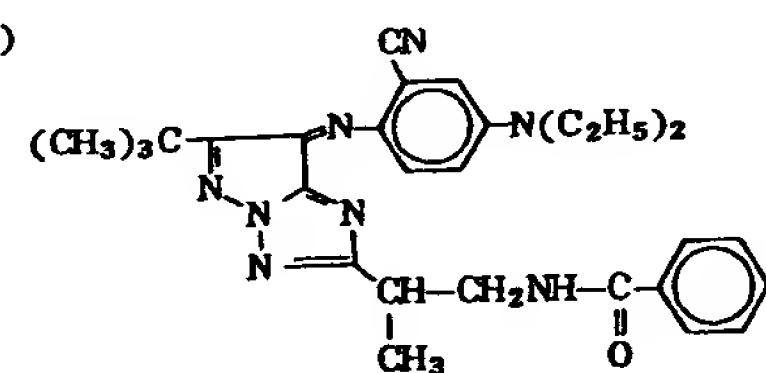
(10)



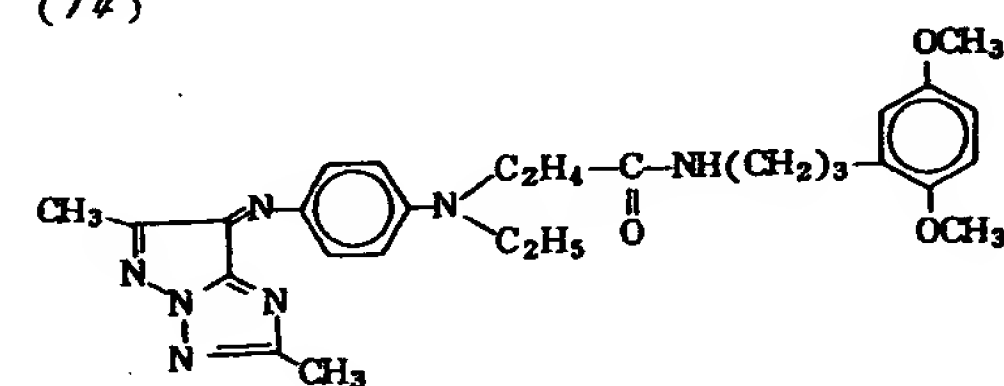
(13)



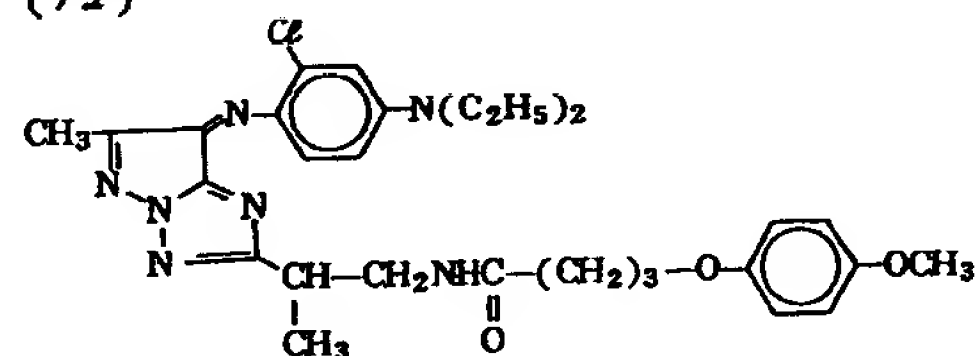
(11)



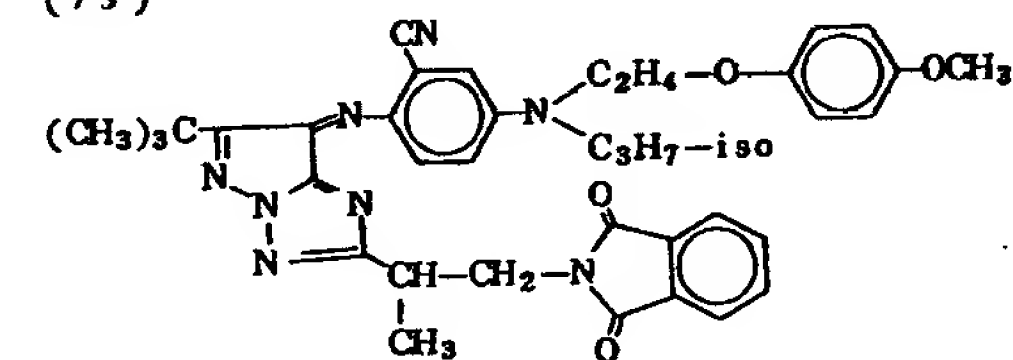
(14)



(12)



(15)

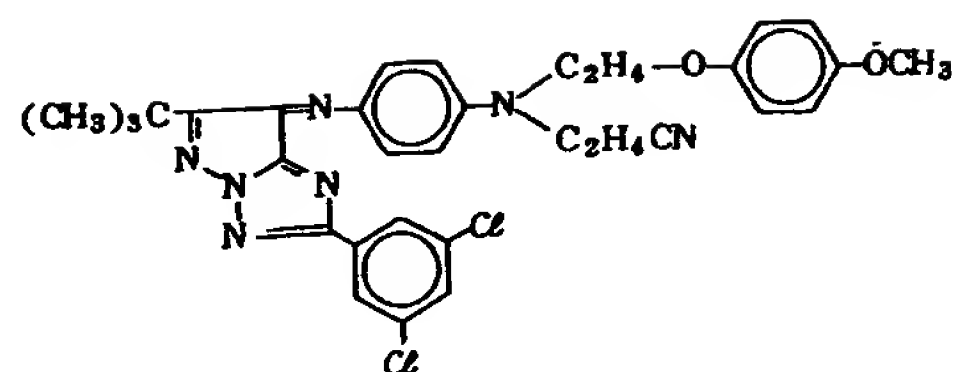


- 25 -

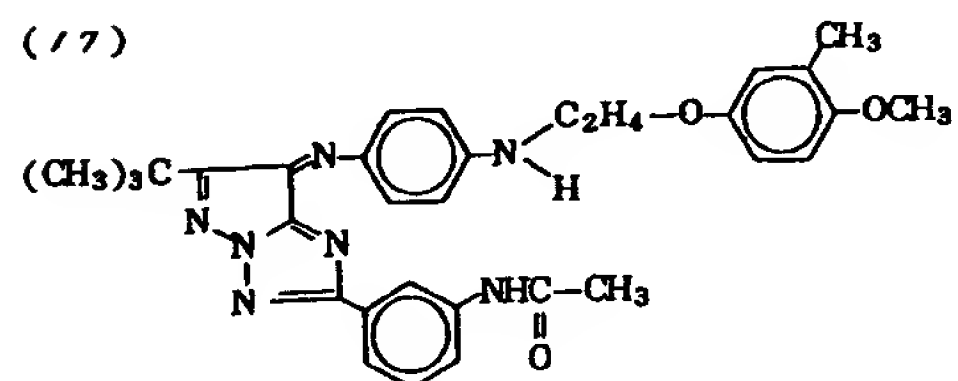
- 26 -



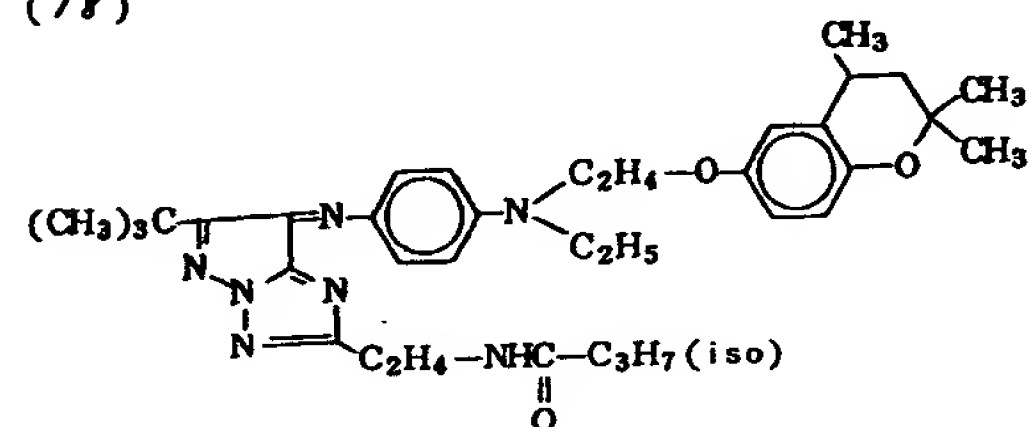
(16)



(17)

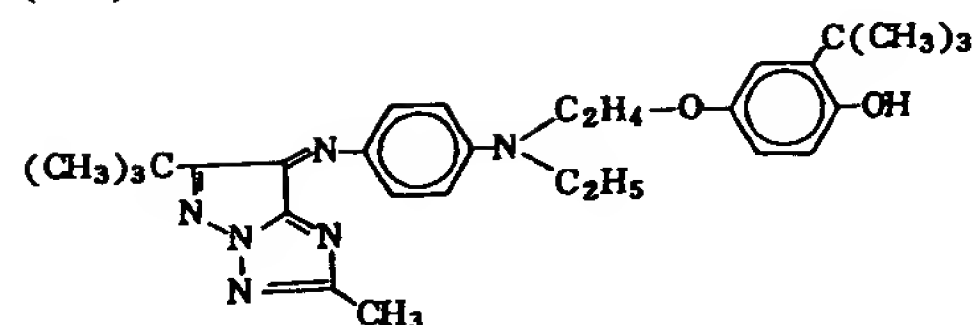


(18)

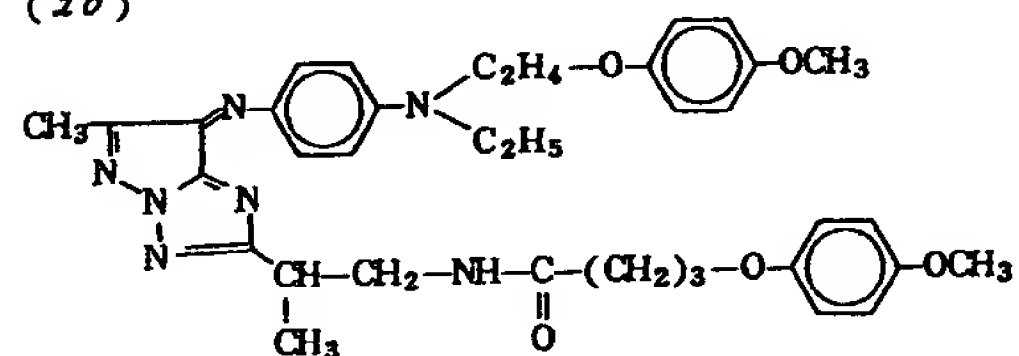


- 27 -

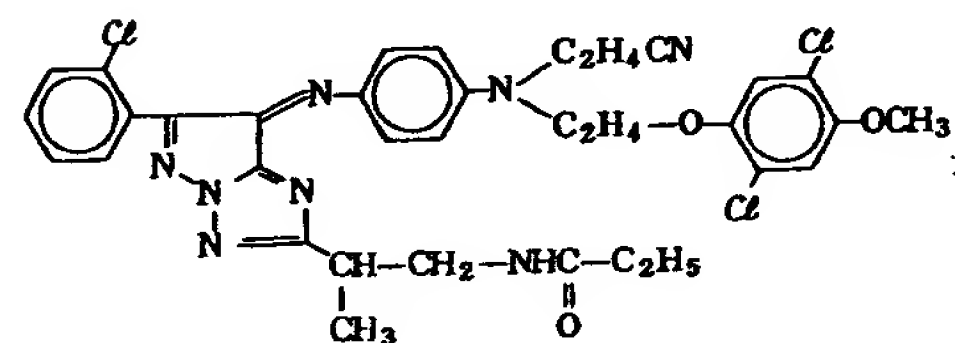
(19)



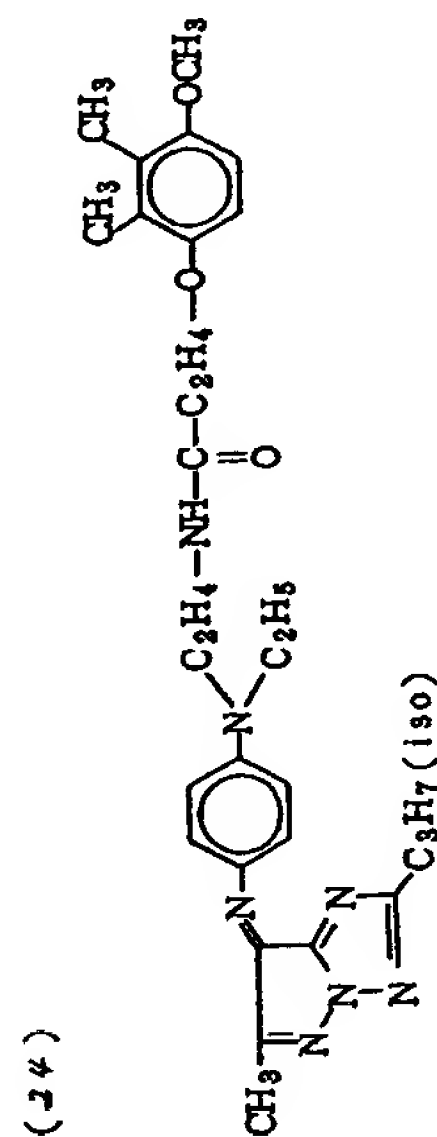
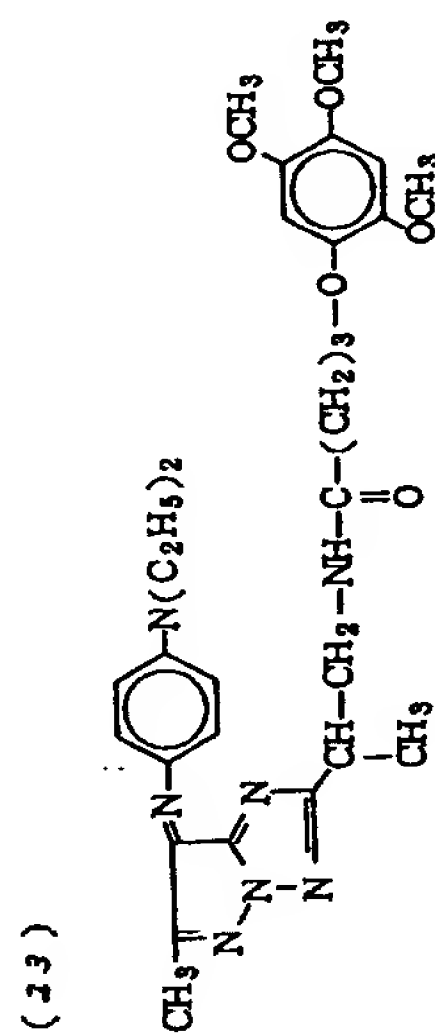
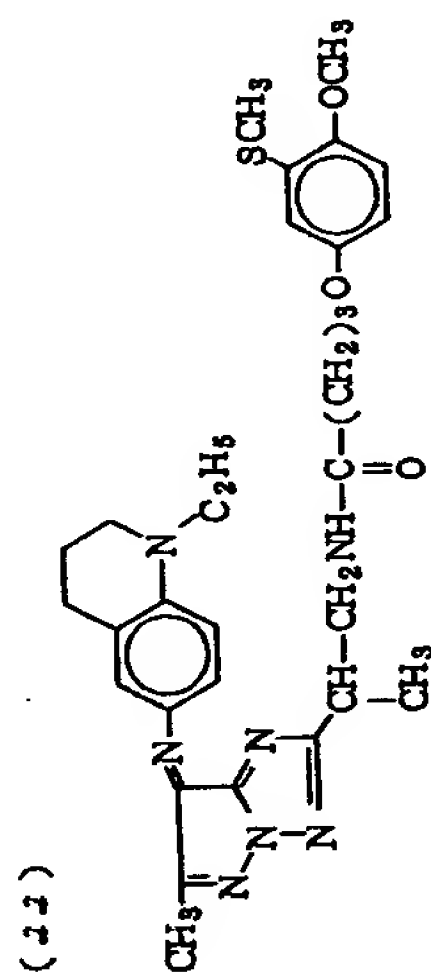
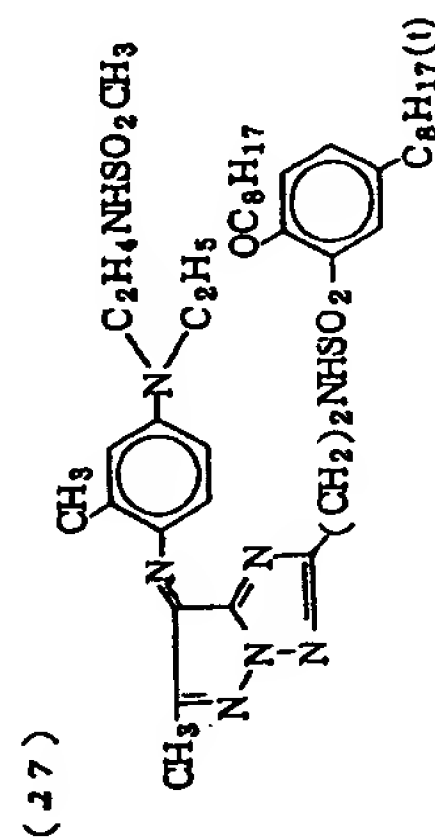
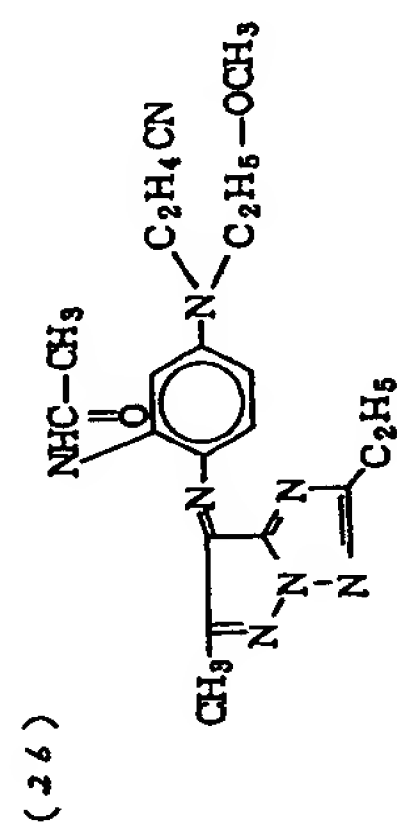
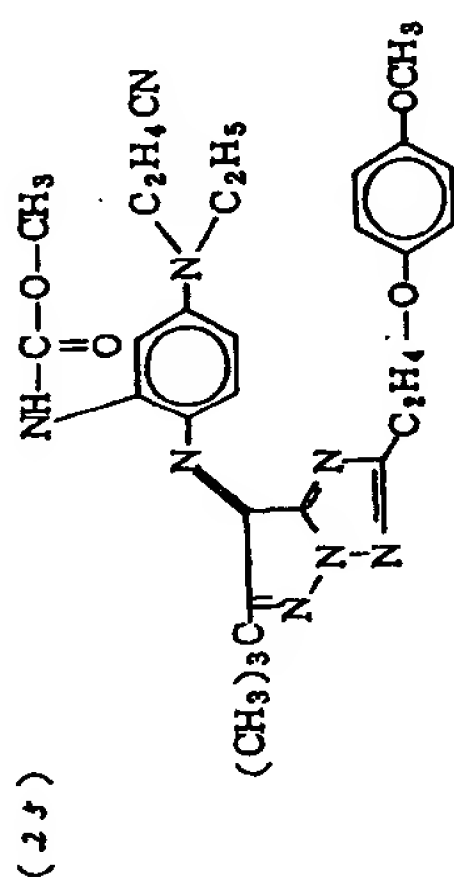
(20)



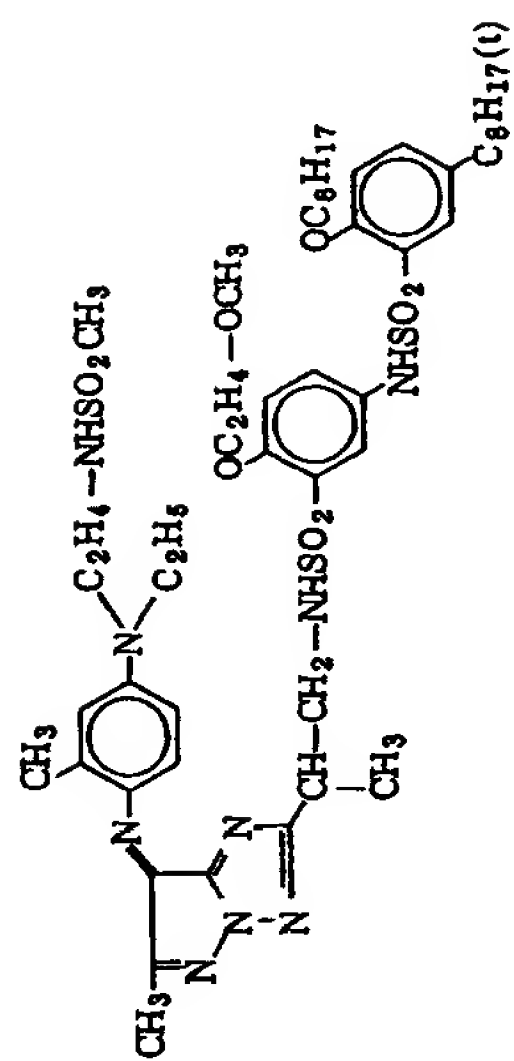
(21)



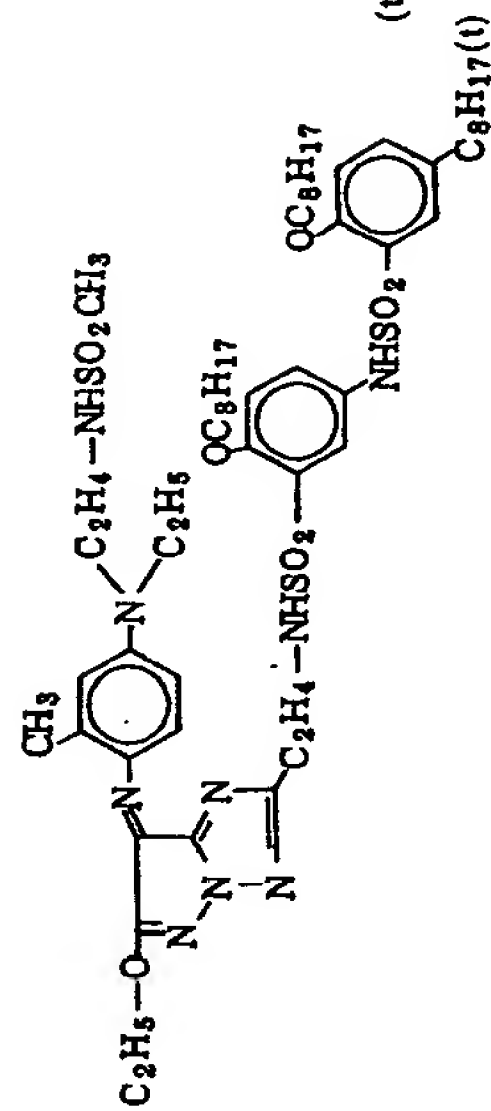
- 28 -



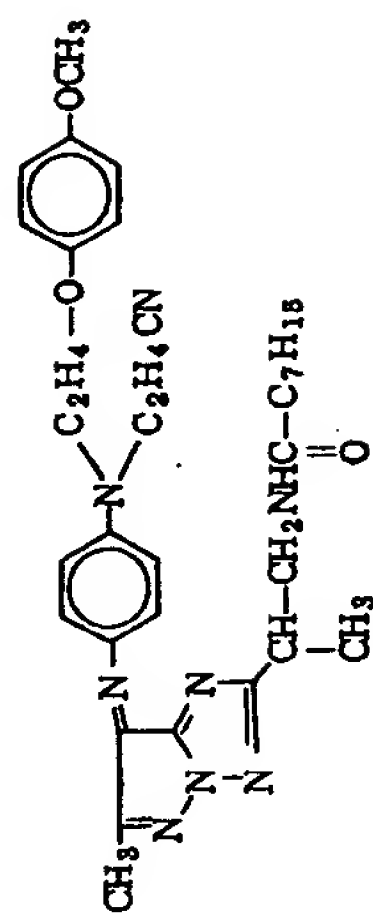
(28)



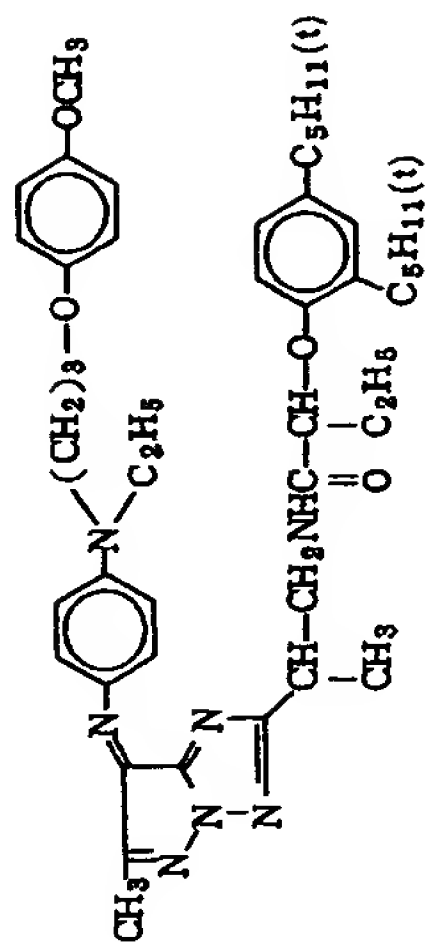
(29)



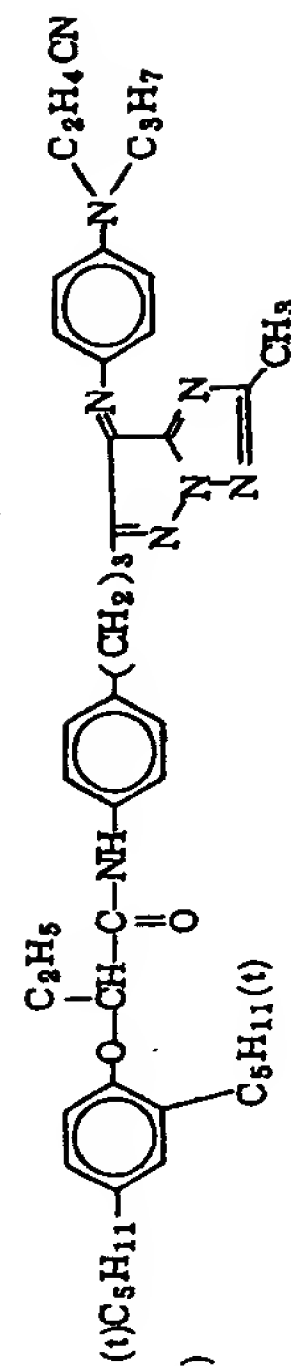
(30)

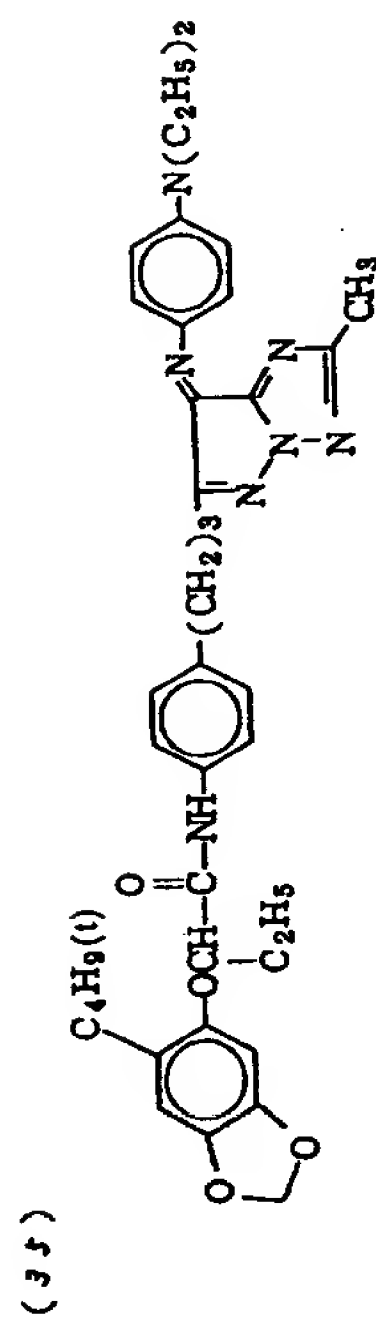
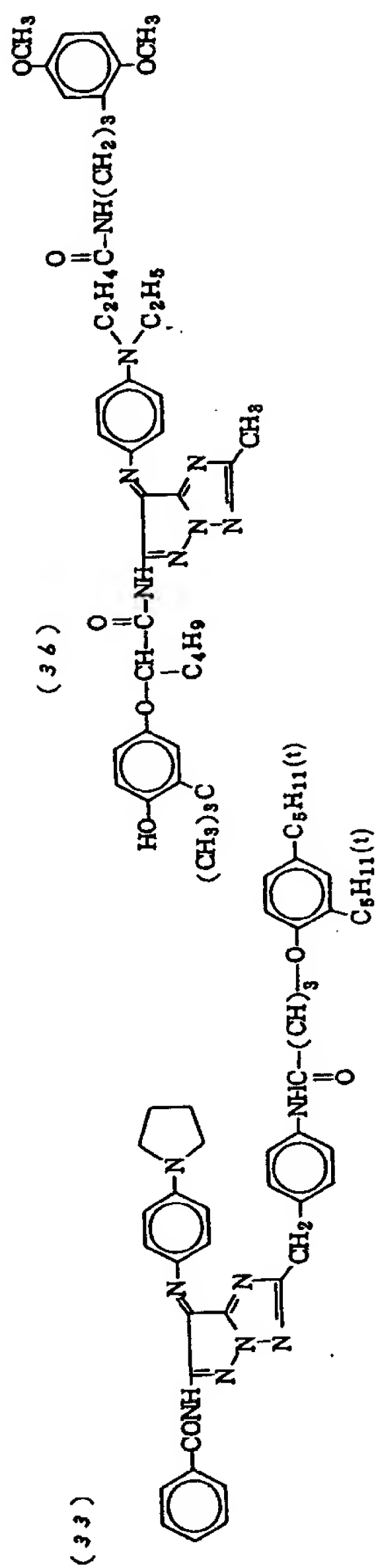


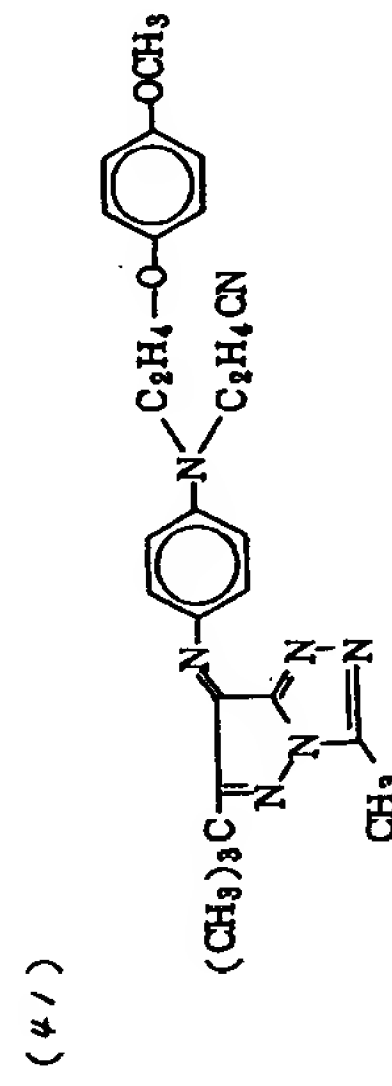
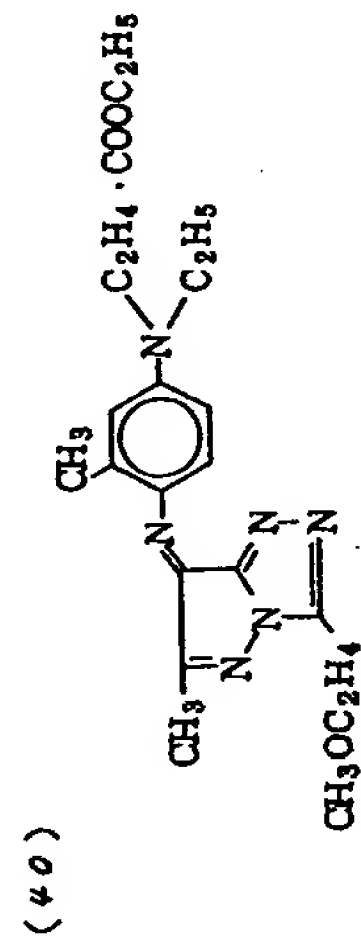
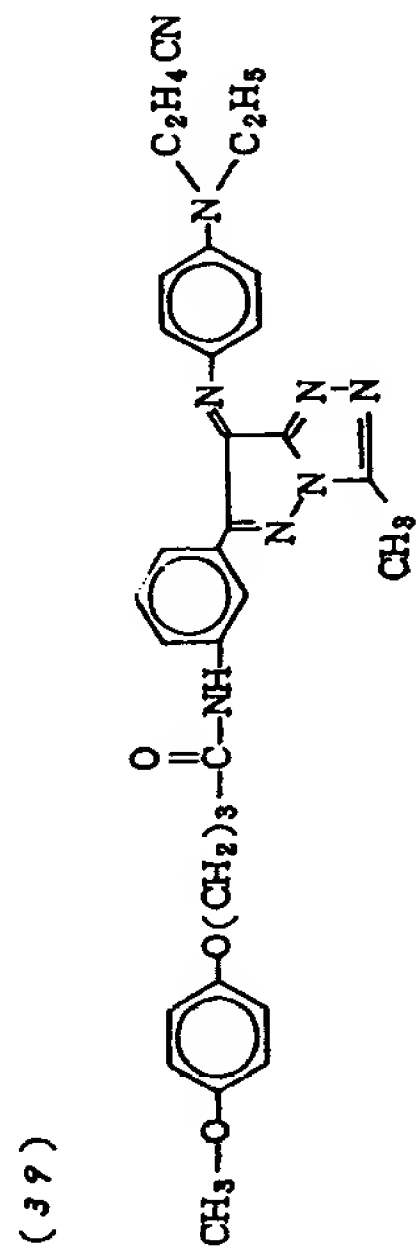
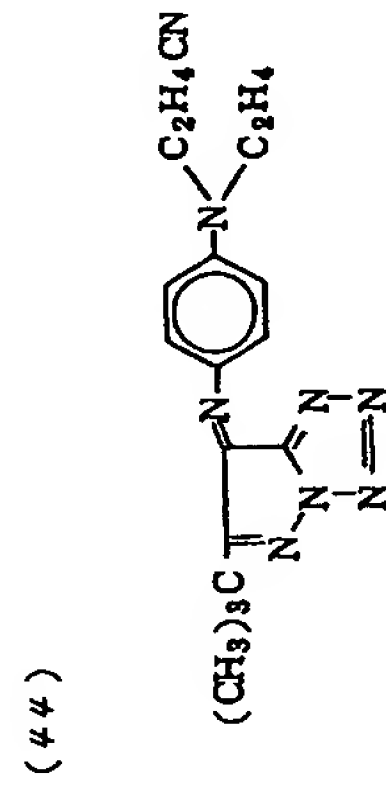
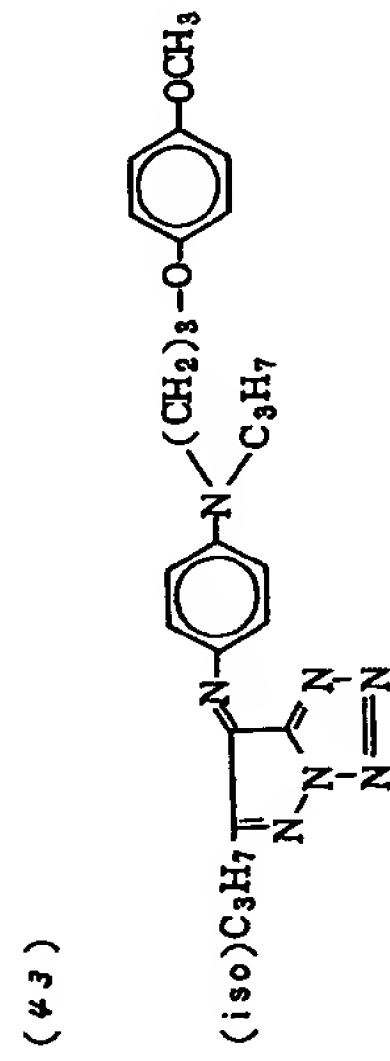
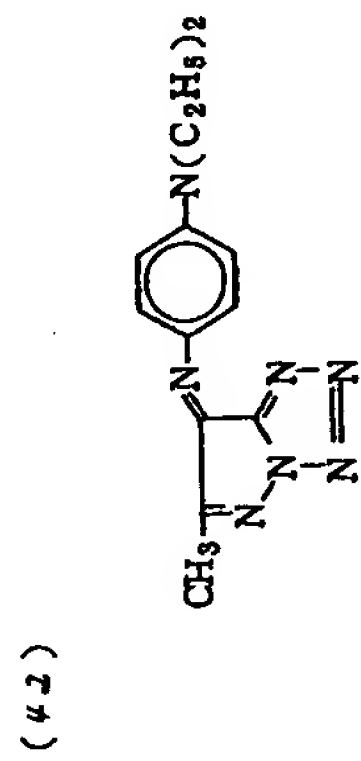
(31)



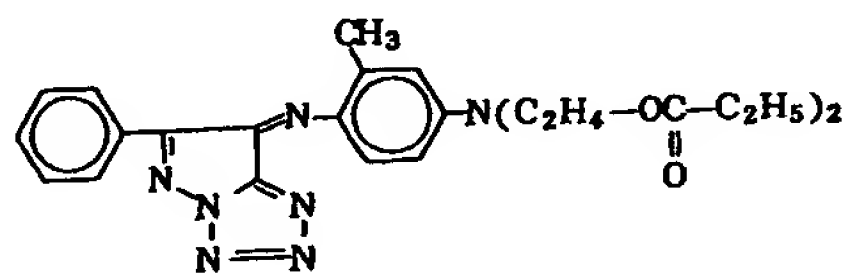
(32)



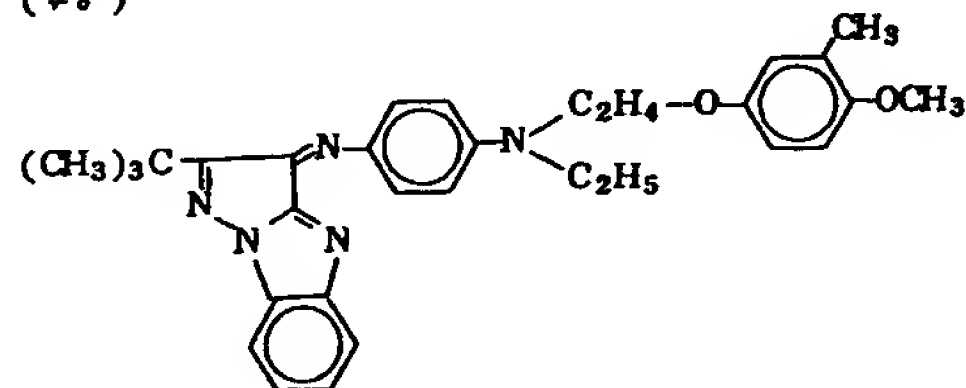




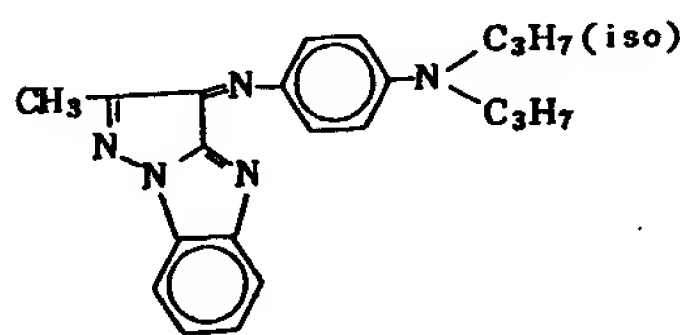
(45)



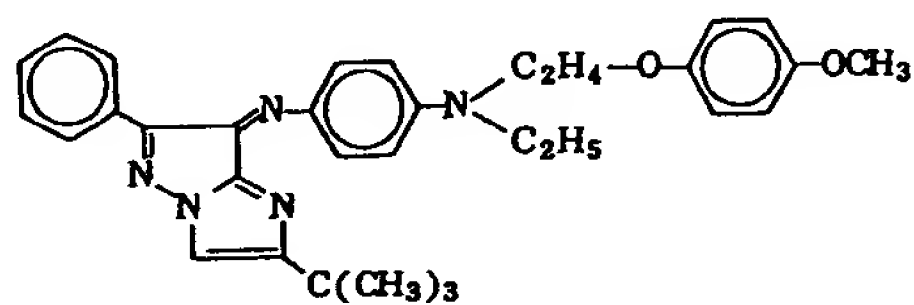
(48)



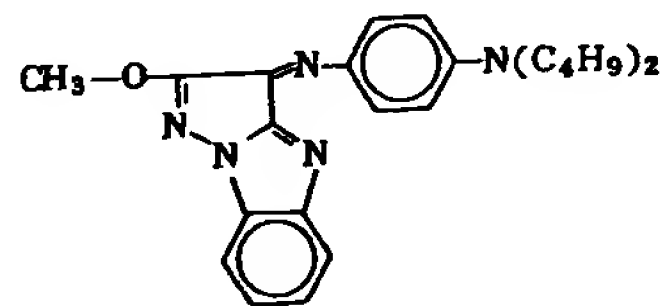
(46)



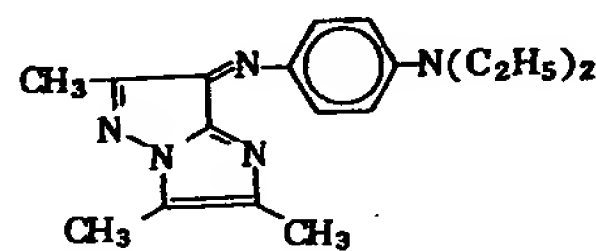
(49)



(47)



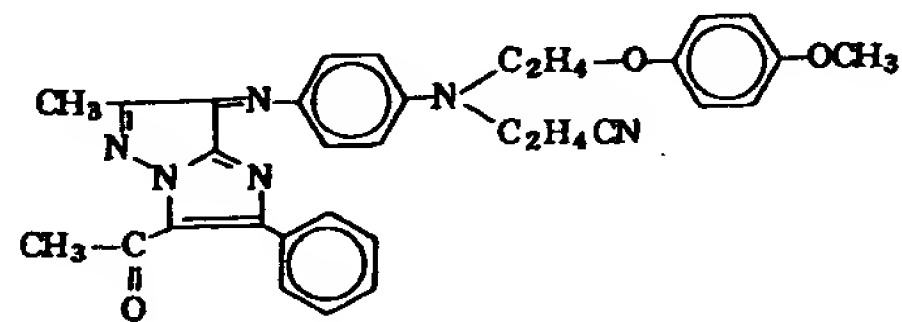
(50)



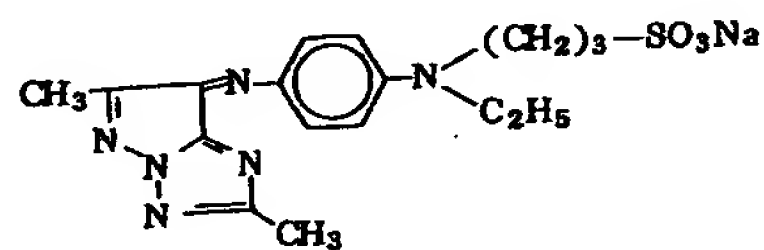
- 3 3 -

- 3 4 -

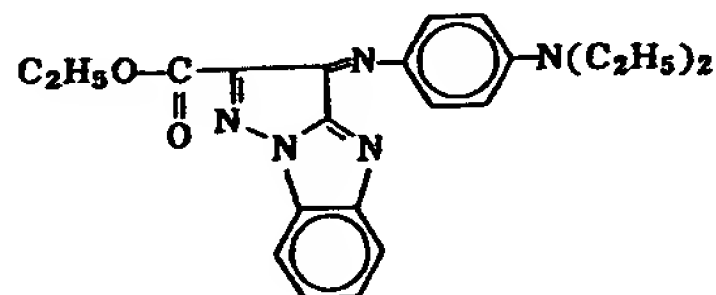
(51)



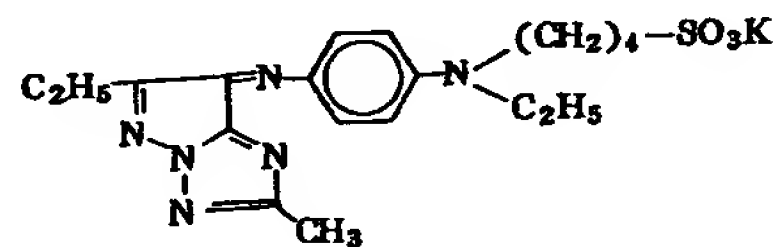
(54)



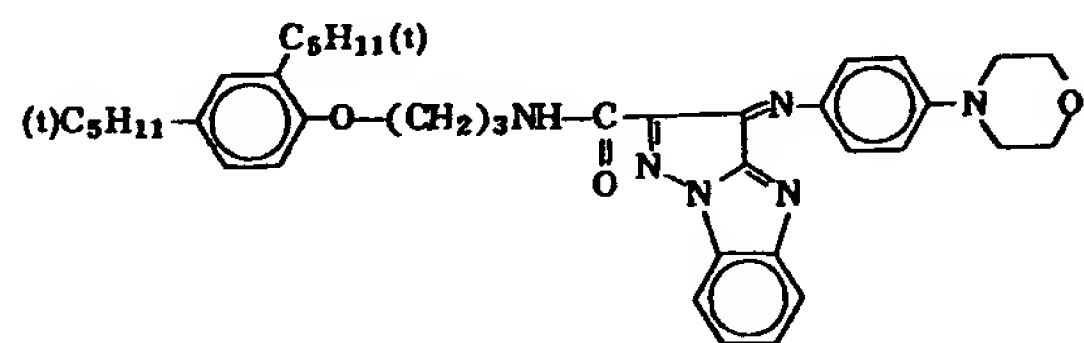
(52)



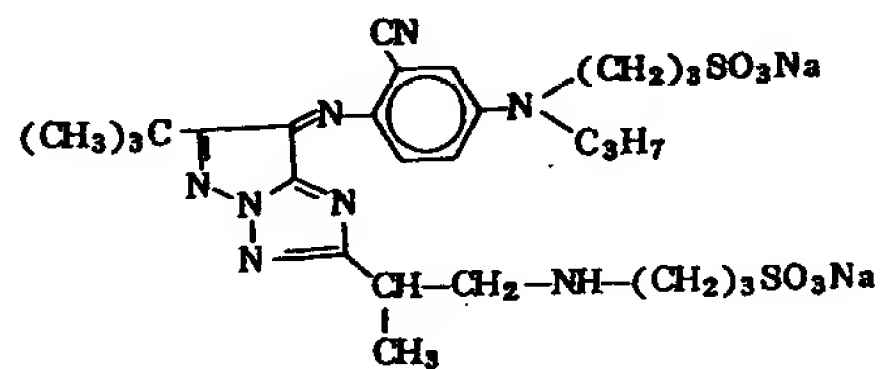
(55)



(53)



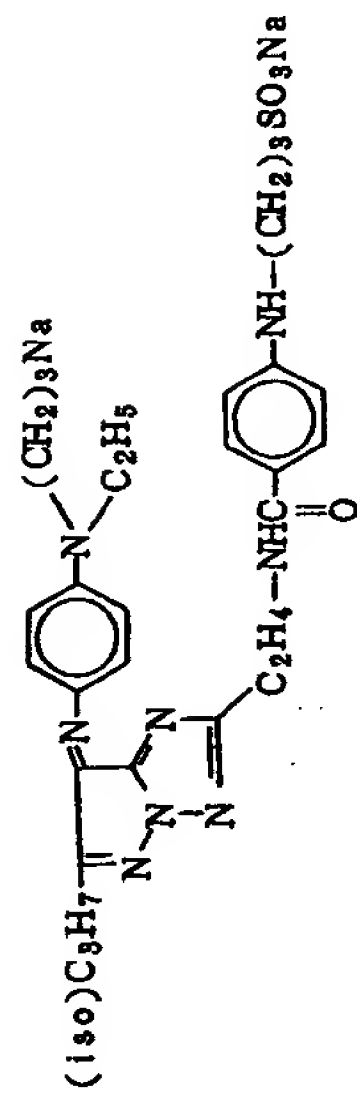
(56)



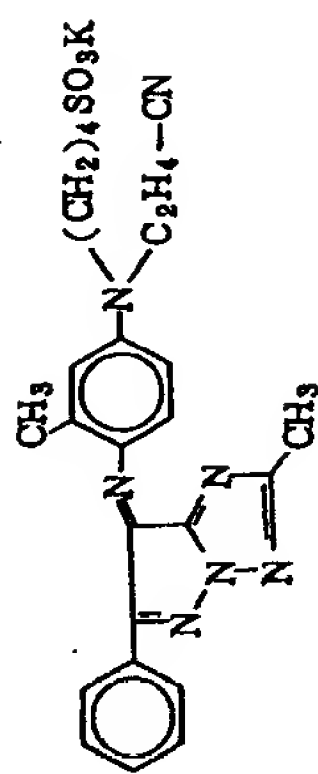
- 3 5 -

- 3 6 -

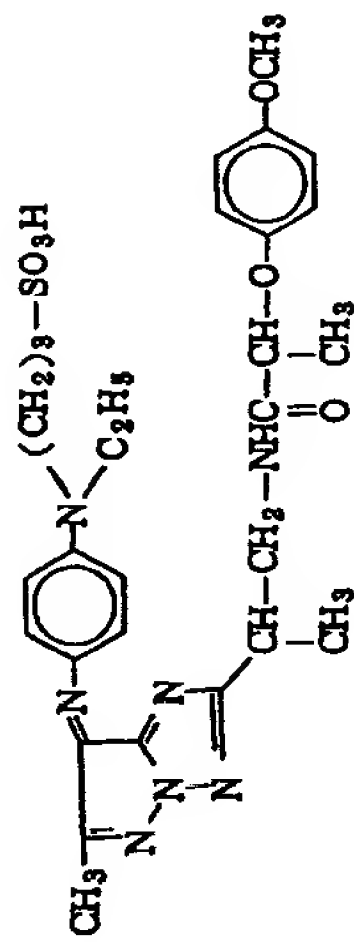
(57)



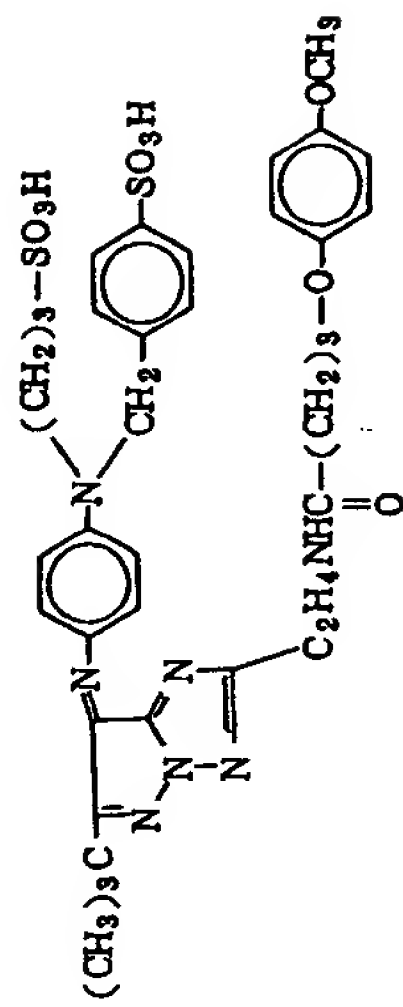
(58)



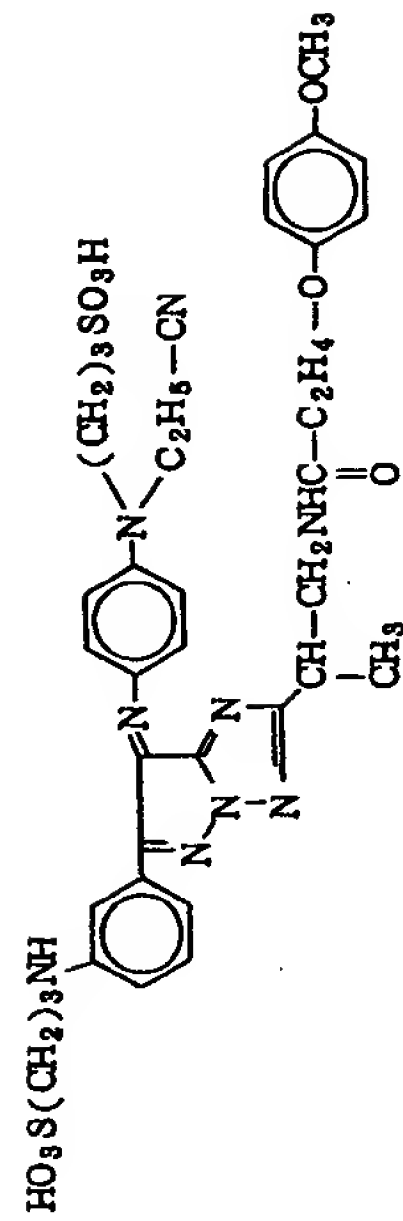
(59)



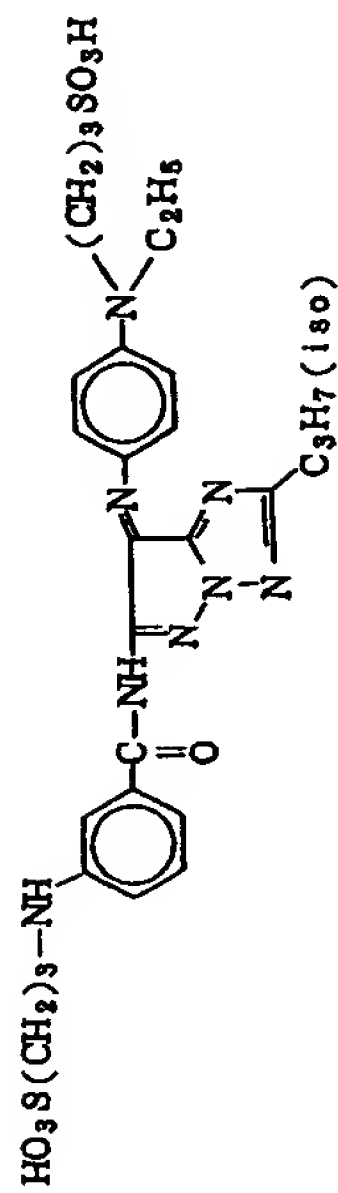
(60)



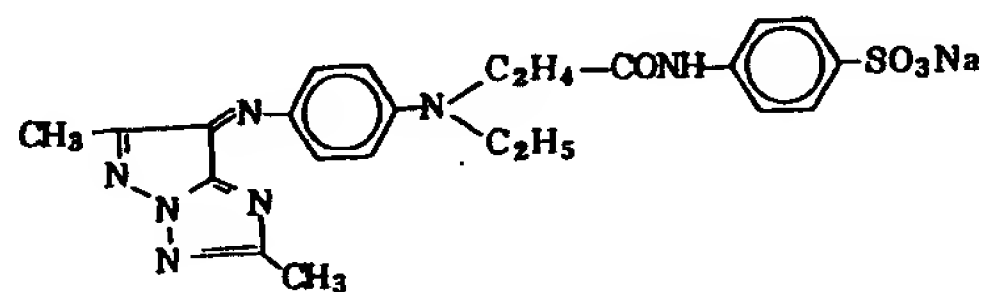
(61)



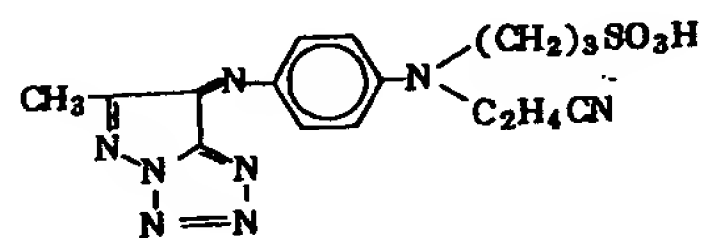
(62)



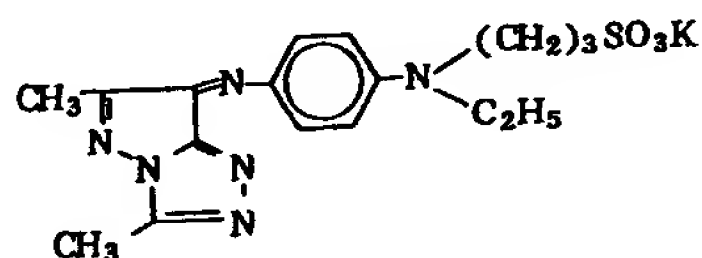
(63)



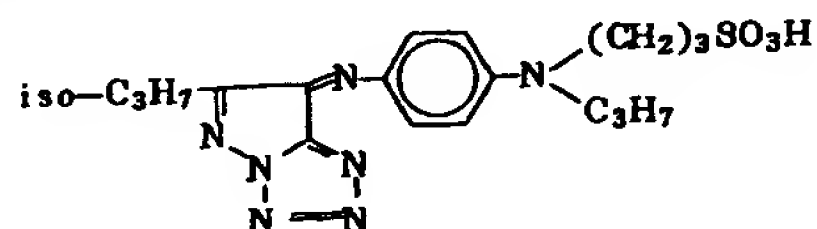
(66)



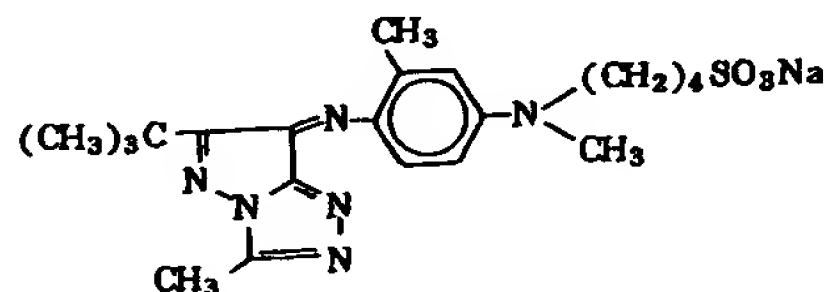
(64)



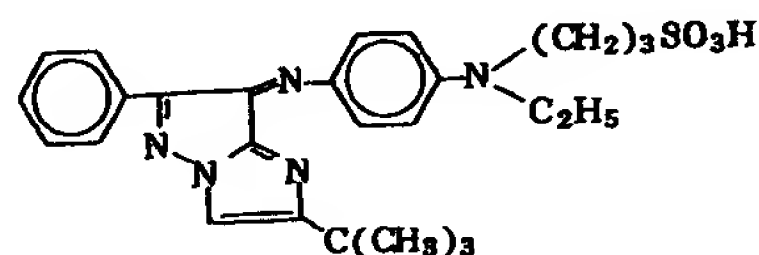
(67)



(65)



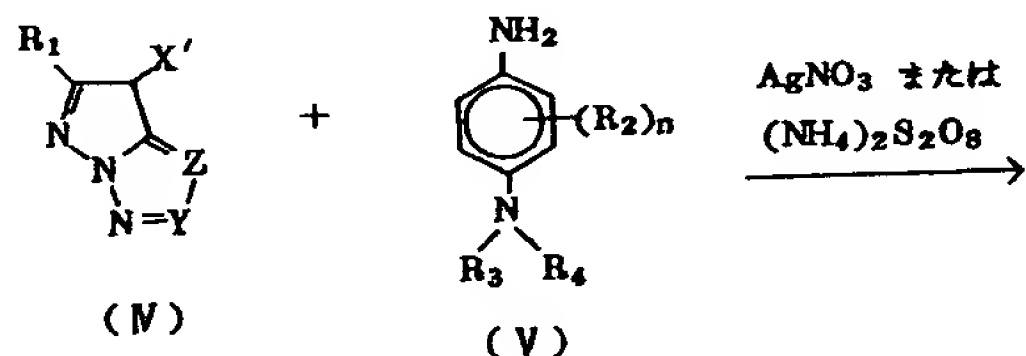
(68)



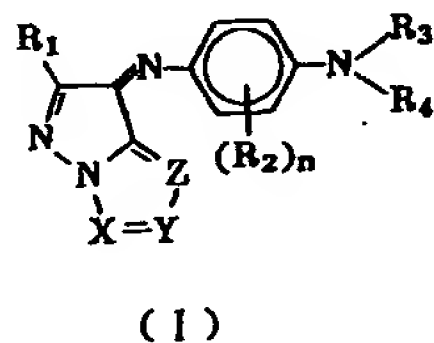
- 38 -

- 39 -

一般式 (I) で表わされる色素は下記一般式 (IV) で表わされる縮環ピラゾール誘導体と下記一般式 (V) で表わされる p-フェニレンジアミン誘導体との酸化カップリングにより得ることができる。



(X' は水素原子又は  
離脱基を表わす)



- 40 -

以下に油性の配録液を用いる方式について記す。

本発明に使用される配録液の液媒体は、主として通常の有機溶剤から所望に応じて適宜選択して使用される。具体的には、たとえば、エタノール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ベンジアルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアルコール、アニスアルコールなどのアルコール類、エチレングリコールモノエテル、エチレングリコールモノフェニルエテル、ジエチレングリコールモノエテルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエテルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエテルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート

- 41 -



などのグリコール誘導体、ベンジルメチルケトン、ベンジルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン類、ブチルフエニルエーテル、ベンジリエチルエーテル、ヘキシルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ(2-メトキシエチル)、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、ケイ皮酸3-ヘ

- 42 -

ては、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膚形成剤、紫外線吸収剤(好ましい紫外線吸収剤は特開昭60-262159号に記載されているベンゾトリアゾール類である。)、酸化防止剤、退色防止剤などが挙げられる。

次に、一般式(Ⅱ)で表わされる化合物をさらに詳細に述べる。

RおよびR'は水素原子、炭素数1~20の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-オクチル基、n-ドデシル基、n-ヘキサデシル基、シクロヘキシル基など)、炭素数1~20のアシル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、オクタノイル基、ベンゾイル基など)、炭素数1~20のスルホニルアミノ基(例えばメチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、フェニルスルホニル基など)を表わし、互いに同じでも異なってもよい。RおよびR'の中で好ましいものは炭素数1~10のアルキル基である。R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>はそれぞれ、

- 44 -

キセニルなどのエステル類、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デリカン、1-アミルベンゼン、ジメチルナフタリンなどの炭化水素系溶剤、アセトニトリル、ホルムアミド、N-N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネート、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジエチル-2-ピロリドンなどの極性溶媒があげられる。これらの溶剤は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。溶剤としてエステル基を2個含有するものが好ましく、溶剤の沸点は140℃以上のものが特に好ましい。

本発明の一般式(Ⅰ)で表わされる色素は配録液100重量部中に0.2~10重量部含有させることが好ましい。

本発明に使用される配録液には他のマゼンタ色素が所望に応じて適宜添加されてもよい。

本発明の配録液には、種々の添加剤が所望に応じて適宜添加されてもよい。その様な添加剤とし

- 43 -

水素原子、炭素数1~20の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、i-ブチル基、i-ヘキシル基、i-オクチル基、sec-ブチル基、n-ヘキサデシル基、シクロヘキシル基など)、炭素数6~20のアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基など)、炭素数1~20のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基など)、炭素数1~20のアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-オクチルチオ基など)、炭素数1~20のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基など)、水酸基、ハロゲン原子(例えばクロール原子、ブロム原子など)を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。ORとOR'のうち少なくとも1つはこれらのオルト位にあるR<sub>6</sub>~R<sub>9</sub>のいずれかと互いに結合して5員もしくは6員環(例えばクロマン環、スピロクロマン環、クマラン環など)を形成してもよく、またR<sub>6</sub>~R<sub>9</sub>の

- 45 -

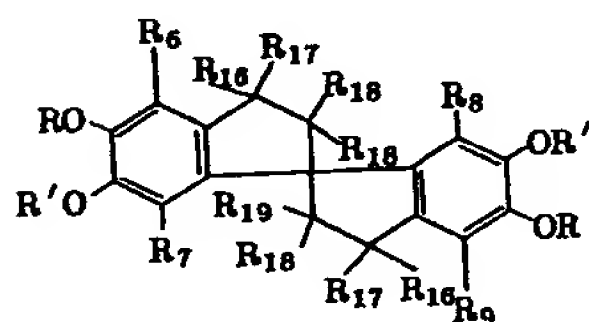
うち互いにオルト位の関係にある少なくとも一組が互いに結合して5員もしくは6員環(例えば脂環、ヘテロ環、芳香環、スピロ環などを含む)を形成してもよい。ここで、R、R'、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>で表わされる基のうち、アルキル、アリールを部分的に含む基はさらに置換基で置換されてもよい。好ましい置換基としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルオキシ基、ニトロ基などがある。

一般式(Ⅱ)で表わされる化合物のうち、本発明の効果の点でOR'がORのオルト位、又はパラ位にあるものが好ましく、一般式(Ⅱ-1)、(Ⅱ-2)、(Ⅱ-3)、(Ⅱ-4)または(Ⅱ-5)で表わされる化合物はさらに好ましい。



- 46 -

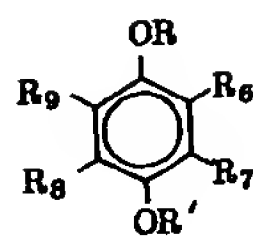
一般式(Ⅱ-5)



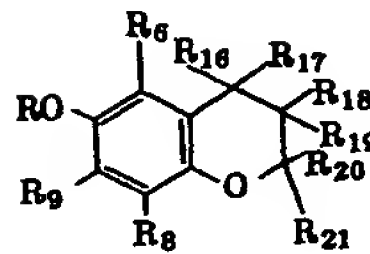
一般式(Ⅱ-1)~(Ⅱ-5)で表わされる化合物のR、R'、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は一般式(Ⅱ)と同じである。R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>およびR<sub>21</sub>は互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基(炭素数1~20の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基で例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基など)、アリール基(炭素数6~20のアリール基で例えばフェニル基、ナフチル基など)、アルコキシ基(炭素数1~20のアルコキシ基で例えばメトキシ基、n-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基など)、ヘテロ環基(例えばモルホリニル基)、アルキル

- 48 -

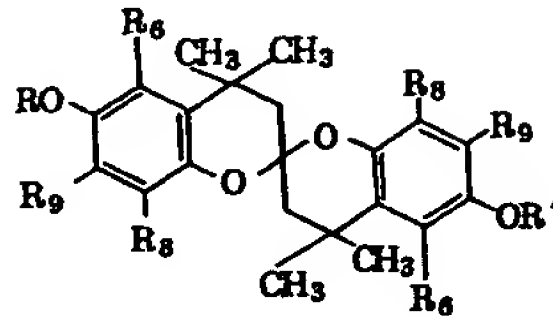
一般式(Ⅱ-1)



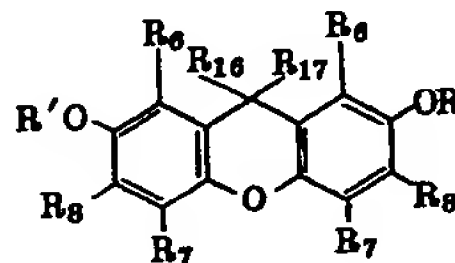
一般式(Ⅱ-2)



一般式(Ⅱ-3)



一般式(Ⅱ-4)



- 47 -

アミノ基(炭素数1~20のアルキルアミノ基で例えばジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、n-オクチルアミノ基など)、アルコキシカルボニル基(炭素数1~20のアルコキシカルボニル基で例えばエトキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基)を表わす。

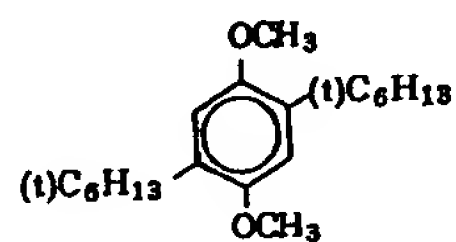
本発明の一般式(Ⅱ)で表わされる化合物は退色防止剤として用いられるが、単独あるいは2種以上併用することもでき、他の公知の退色防止剤を併用することもできる。

公知の退色防止剤としてはハイドロキノン類、フェノール類、クロマノール類、クマラン類、ヒンダードアミン類、錯体などがあり、例えば特開昭59-53162号、同58-24141号、同52-152225号、米国特許3698909号、同4268593号、英国特許2069162(A)号、同2027731号などの明細書に記載されている。

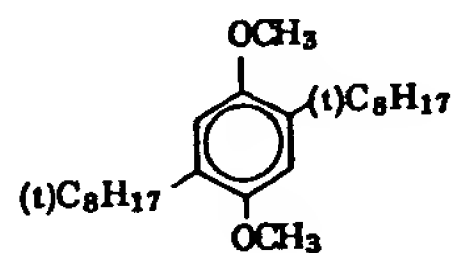
以下に一般式(Ⅱ)で表わされる化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

- 49 -

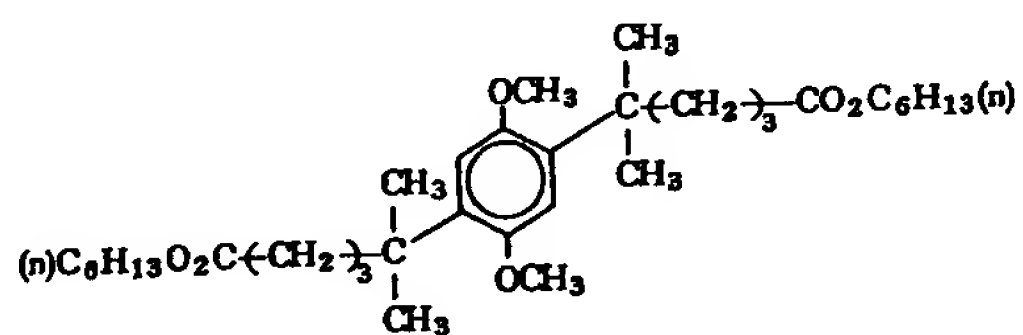
(A-1)



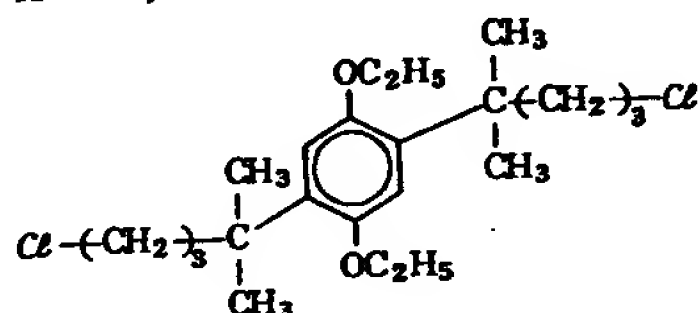
(A-2)



(A-3)

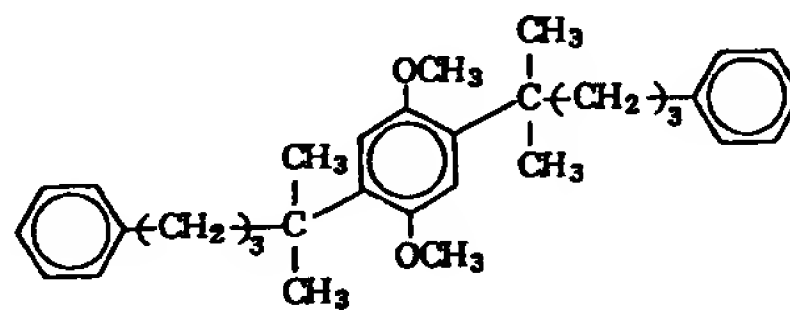


(A-4)

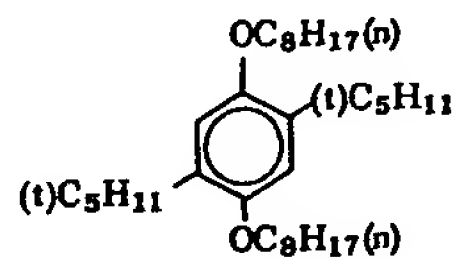


- 50 -

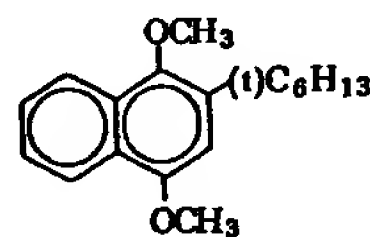
(A-5)



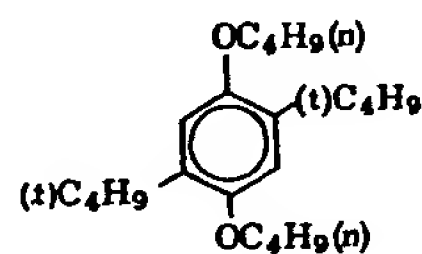
(A-6)



(A-7)

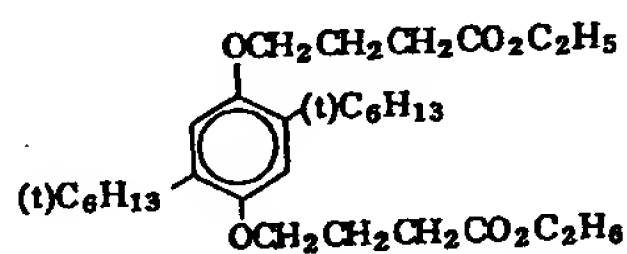


(A-8)

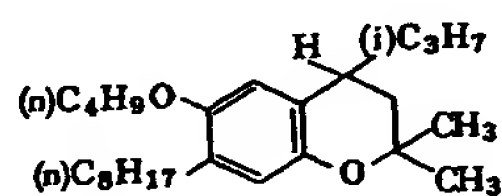


- 51 -

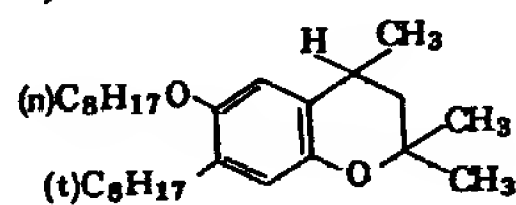
(A-9)



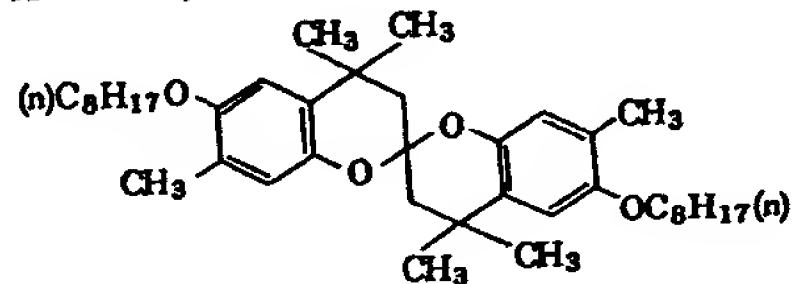
(A-10)



(A-11)

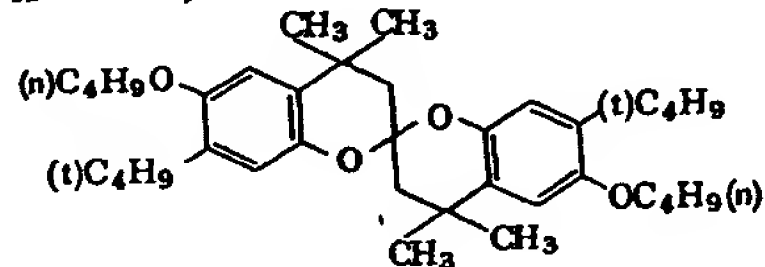


(A-12)

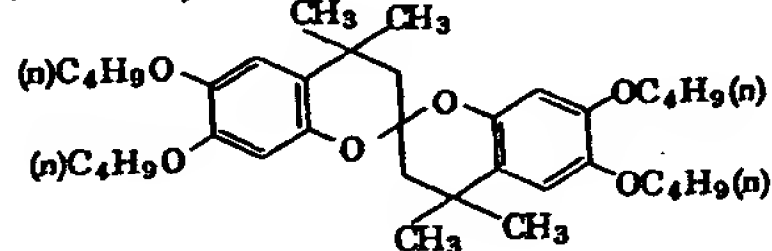


- 52 -

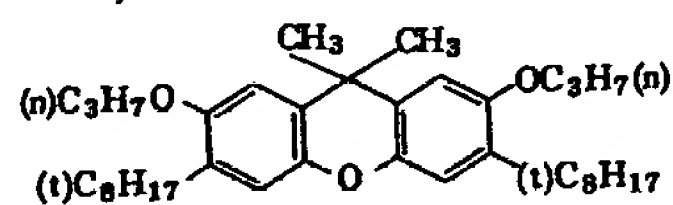
(A-13)



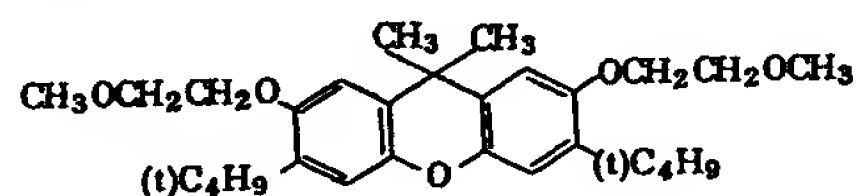
(A-14)



(A-15)

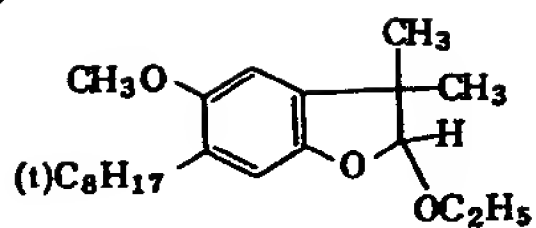


(A-16)

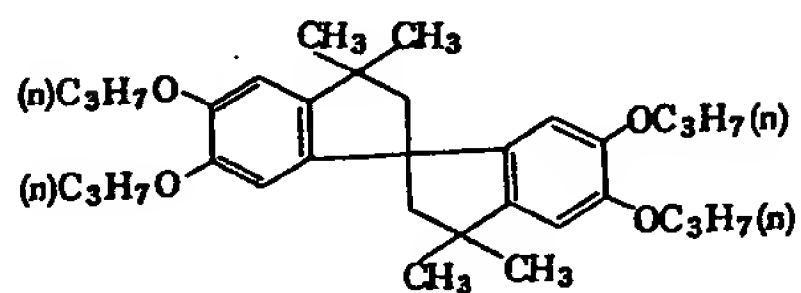


- 53 -

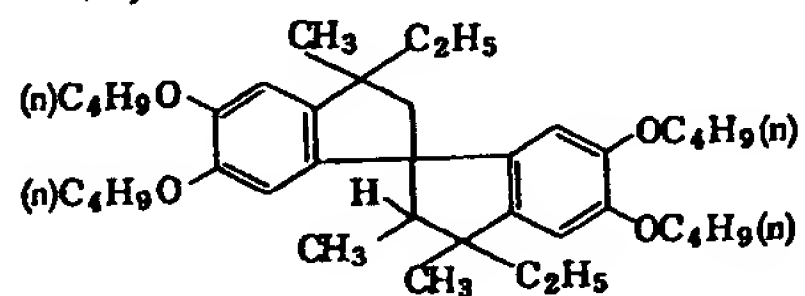
(A-17)



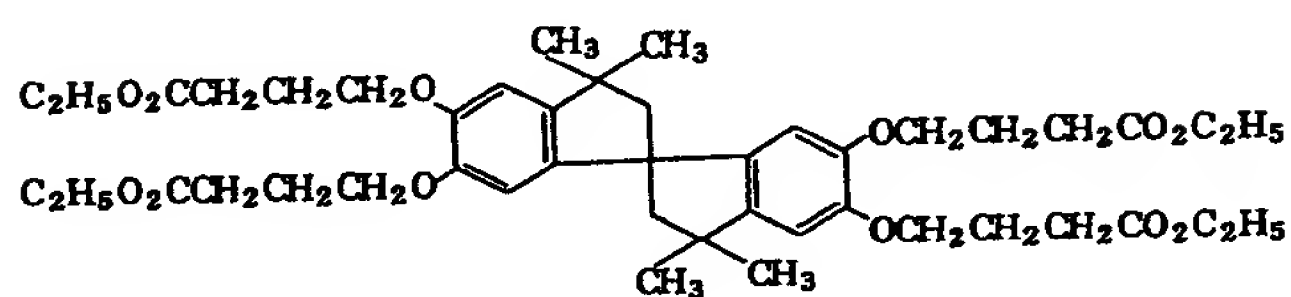
(A-18)



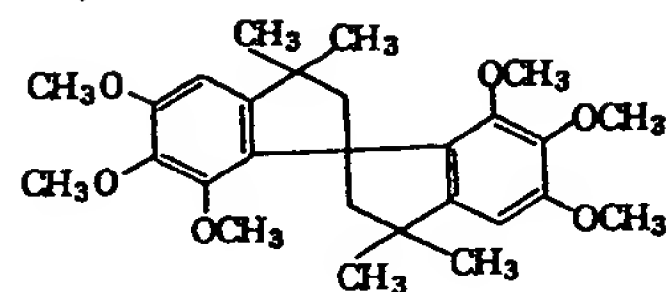
(A-19)



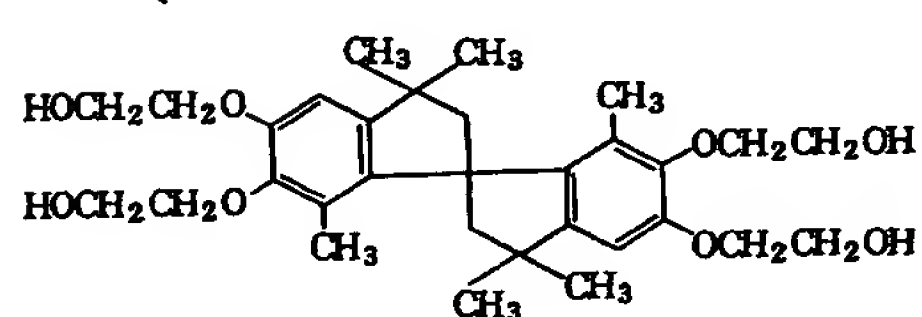
(A-20)



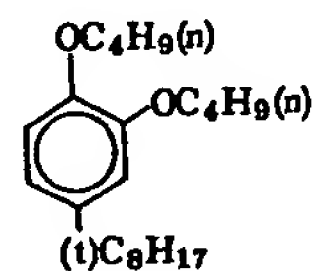
(A-21)



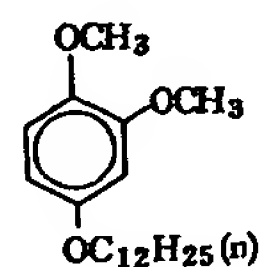
(A-22)



(A-23)

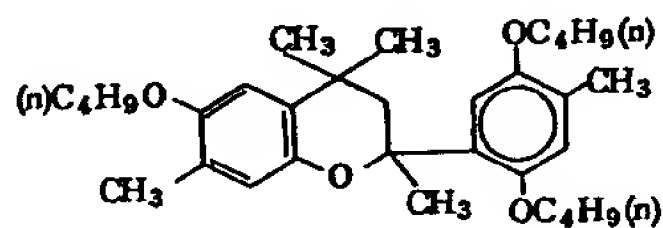


(A-24)

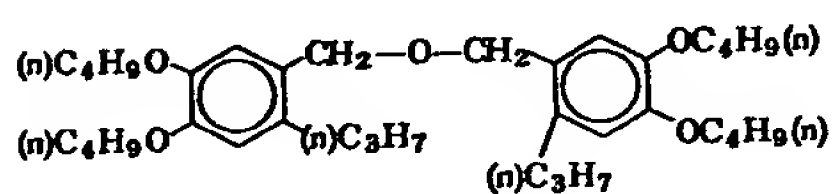


- 54 -

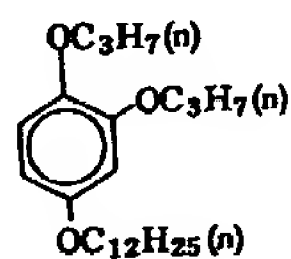
(A-25)



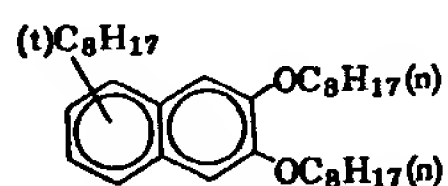
(A-26)



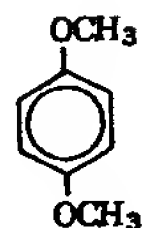
(A-27)



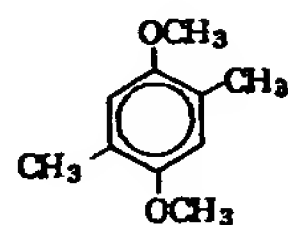
(A-28)



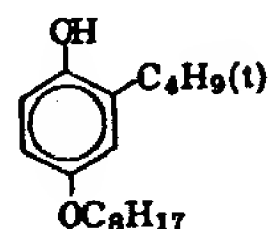
(A-29)



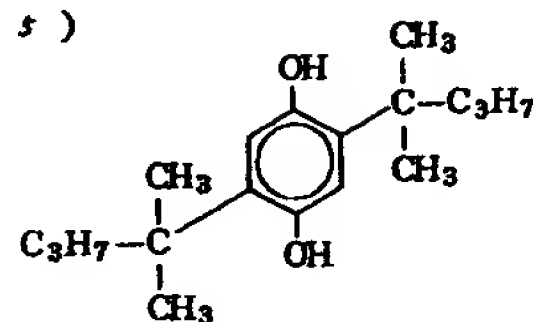
(A-31)



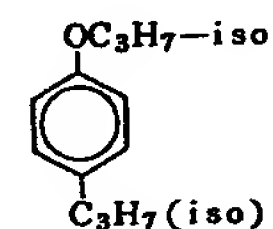
(A-33)



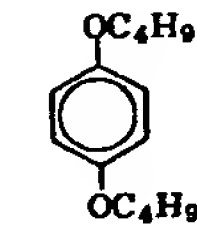
(A-35)



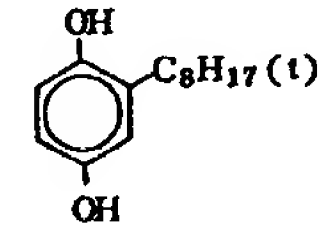
(A-30)



(A-32)



(A-34)



- 56 -

- 55 -

本発明の一般式(Ⅱ)の化合物は米国特許第4,360,589号、同第4,273,864号、特開昭55-50244号、同53-20327号、同53-77526号、同59-10539号、特公昭57-37856号等に記載されている方法で、もしくはその方法に準じて容易に合成することができる。

本発明の一般式(Ⅱ)の化合物は、本発明の記録液に含有させてもよいし、別のノズルから液滴状に噴射してもよい。また画像を記録する受像材料中に含有してもよい。要するに本発明の一般式(Ⅰ)で表わされる色素と画像中に共存させればよい。色素に対して0.5~200重量%、好ましくは2~150重量%の範囲で共存できるように使用することが好ましい。

フルカラー画像を形成するために、本発明のマゼンタ色調記録液は、シアン色調およびイエロー色調記録液と共に用いることができる。また、色調を整えるためさらにブラック色調記録液と共に用いることもできる。これら記録液に使用される

- 57 -

載のアゾ色素。

ブラック色素：特開昭64-16880号に記載の金属キレート色素。

本発明に使用される記録液は、溶媒成分あるいは各種添加剤が適宜加えられ、所望の物性値に調合されることによつて、種々のインクジェット記録装置に適用される。

本発明に使用される記録液を静電を利用したインクジェット記録装置に適用する場合は、記録液の比抵抗を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ に調整することが好ましく、 $10^6 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ が特に好ましい。また記録液の粘度は $1 \sim 30 \text{ cp}$ に調整することが好ましく、 $3 \sim 20 \text{ cp}$ が特に好ましい(25°C測定)。

受像材料上にインク吸収層を形成する物質として、有機高分子微粒子、無機顔料、熱硬化性樹脂、有機顔料、有機高分子エマルジョン、水溶性有機高分子、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、退色防止剤、蛍光染料、塗布助剤などが挙げられ、これらを目的に応じて適宜使用できる。

- 59 -

色素として、たとえば特開昭63-215252号などに記録されている色素(モノアゾ、ポリアゾ、金属錯塩アゾ、ピラゾロンアゾ、アミノピラゾールアゾ、ステルベンアゾ、チアゾールアゾ系の各種アゾ色調、アントロン、アントラキノン誘導体から成るアントラキノン色素、インジゴ、チオインジゴ誘導体から成るインジゴイド色素、フタロシアニン色素、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キサントン、アクリジン系のカルボニウム色素、アジン、オキサジン、チアジン系のキノンイミン色素、ポリメチン、アゾメチン系のメチン色素、ベンゾキノン及びナフトキノン色素、ナフタルイミド色素、ペリノン色素など)のうちシアン色調、イエロー色調またはブラック色調のものを使用することができるが、特に好ましいものは以下の通りである。

シアン色素：特開昭64-20278号に記載のフタロシアニン色素および/または特開平1-16679号に記載のインドアニリン色素。

イエロー色素：特開平1-103675号に記

- 58 -

有機高分子微粒子は、使用する記録液の液媒体に少なくとも一部溶解されるものであり、ビニル樹脂(たとえばポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体)、ステレン樹脂(たとえばポリステレン、ステレン-アクリル酸エステル共重合体、ステレン、ブタジエン共重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体)、アクリル樹脂(たとえばポリアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリル)などが挙げられる。

有機高分子微粒子は中空粒子、カプセル粒子、2種の有機高分子のコアーシエル粒子であつてもよい。有機高分子微粒子の粒径は $0.2 \mu \sim 10 \mu$ 特に $0.4 \mu \sim 5 \mu$ が適当である。有機高分子微粒子中に、紫外線吸収剤(好ましい紫外線吸収剤は特開昭60-262159号に記載されているベンゾトリアゾール類である。)、退色防止剤、

- 60 -

酸化防止剤、蛍光染料などを含有させてもよい。好ましい退色防止剤は上記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物である。

無機顔料としてはカオリン、クレイ、酸性白土、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、水酸化アルミニウム、珪藻土、ゼオライト、硫酸バリウム、酸化亜鉛、チタンホワイト、リトポンなどが使用できる。熱硬化性樹脂顔料としては、尿素樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子、ベンゾグアナミン樹脂微粒子などが使用できる。有機高分子エマルジョンとしては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステルなどが使用できる。水溶性有機高分子としては、

- 61 -

塗布材は、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、ペーコーター、カーテンコーターなどを使用することができる。目的に応じて、性能の異なる2種以上の塗布液を多層塗布してもよい。塗布後の乾燥温度は、有機高分子微粒子が粒子形態を保つ範囲で設定することが必要である。塗布乾燥後、マシンカレンダー、グロスカレンダー、スーパーカレンダーなどによつて、インク吸収層表面の平滑化処理を行なつてもよい。また、エンボシングロールによつて、インク吸収層表面に凹凸をつけることもできる。

支持体としては、紙、布、プラスチックフィルム、金属フィルム、金属板、木板、ガラス板などが使用できる。紙は木材パルプを主体とするが、合成パルプ、合成繊維、無機繊維を混合してもよい。紙の添加剤として、ロジン、アルキルケテンダイマー、アルケニルコハク酸などのサイズ剤、クレイ、タルク、炭酸カルシウムなどの填料、でんぷん、ポリアクリルアミドなどの紙力増強剤、染料、蛍光染料などを目的に応じて使用する。紙

- 63 -

でんぷん、アルギン酸ソーダ、セラチン、カゼイン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサ이드、ポリビニルピロリドンなどが使用できる。

インク吸収層を形成する物質中に少なくとも1種の有機高分子微粒子を含有させることが好ましい。

インク吸収層の塗布量は、インク吸収層の吸収容量、インク吐出量に応じて、通常1~40 g/m<sup>2</sup>、特に5~15 g/m<sup>2</sup>が適している。

通常、水または有機溶剤を分散媒として塗布するが、空気を分散媒として静電塗工を行なうことも可能である。

- 62 -

に、でんぷん、ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体などのサイズプレス塗布を行なつてもよい。

以下に、水性の記録液を用いる方式について記す。

この記録液は水を主として溶媒とし、親水性有機溶剤、親水性色素、およびその他必要に応じて各種添加剤を加えた組成より成っている。

本発明の記録液において、本発明の一般式(Ⅰ)で表わされる色素は記録液100重量部中に通常0.2~10重量%含有させるのが適当である。

本発明の記録液には湿潤剤を含有させることができる。湿潤剤は記録液の耐乾燥性の向上及び染料溶解補助剤の目的で添加するが、それらは常温で殆んど不揮発性であり、10~20重量%水溶液の常温における表面張力が20 dyne/cm以上特に30 dyne/cm以上であり、その溶液粘度が10 cps以下であり、更に前記水溶性染料を常温で0.5重量%以上溶解するものが好ましい。

このような湿潤剤は特開昭50-71423号、

- 64 -



同 51-5127 号、同 51-137505 号等に記載されている 2-ピロリドン類；

特開昭 55-71768 号等に記載されている 1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類；

特開昭 49-97620 号、同 51-8031 号、同 51-8033 号に記載されているカルボン酸アミド誘導体；

特開昭 55-48267 号に記載されているラクトン類；

特開昭 51-5129 号に記載されているジオキシエチレン硫黄化合物；

特開昭 51-52004 号に記載されているアルコールアミン類；

特開昭 51-31525 号に記載されている N-ホルミルラクタム誘導体；

特公昭 56-154381 号、特開昭 56-90865 号に記載されているスルホラン及びその誘導体；

特公昭 51-40484 号、特開昭 51-137506 号、同 54-12909 号、同 51-1

-65-

リゴマー；

特開昭 56-109264 号に記載されているヒダントイン誘導体；

特開昭 50-17840 号に記載されているヒドロキシプロピルセルローズ等の繊維素誘導体やポリビニルアルコール；

特開昭 50-143602 号に記載されているポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル等；

特開昭 54-62005 号に記載されている水溶性アルギン酸塩等が好ましい。

本発明の水溶性記録液に用いる湿潤剤の含有量はその種類によつて異なるが記録液 100 重量部に対して 0.2~30 重量部が好ましい。本発明に用いる湿潤剤は 2 種以上併用することができる。

本発明のマゼンタ記録液の他にイエロー記録液、シアン記録液、及びブラック記録液を用いて減色法でカラー画像をつくる場合、各々の記録液に用いる水溶性色素は「Colour Index」(The

-67-

45638 号に記載されているポリアルキレングリコール類やポリアルキレングリコールのモノエーテル類；

特公昭 56-18628 号に記載されている炭酸エステル類；

特開昭 55-46979 号、同 51-129310 号に記載されている 2-ブチン-1,4-ジオール、1-ブチルアルコール、n-アミルアルコール等の一価または二価アルコール；

特開昭 55-50072 号に記載されているジアルキルスルホン類；

特開昭 56-8471 号、同 56-88473 号、同 56-2363 号、同 56-122876 号に記載されている尿素、チオ尿素及びそれらの誘導体；

特開昭 55-120678 号に記載されているジアルキルホスホネート及びジアルキルホスフィット誘導体；

特公昭 52-14643 号、特開昭 51-9905 号に記載されている N-ビニルピロリドンオ

-66-

Society of Dyers and Colourists 及び American Association of Textile Chemists and Colorists 発行)に記載の色素を用いることができる。具体的にはイエロー記録液用水溶性色素としては、例えば特開昭 54-89811 号、同 54-16245 号、同 49-89534 号に記載の色素、更に C. I. Direct Yellow-27、-28、-33、-39、-58、-86、-100、C. I. Acid Yellow-17、-19、-25、-29、-38、-49、-59、-61、-72、-111、-114、-116、C. I. Reactive Yellow-1、-2、-3、-13、-14、-15、-17 等の直接染料、酸性染料や反応性染料を使用することができる。

シアン記録液用としての水溶性色素としては、例えば特開昭 54-89811 号、同 52-12008 号、同 49-89534 号に記載の色素、更に、C. I. Direct Blue-1、-8、-71、-76、-78、-80、-86、-90、-1

-68-

06、-108、-123、-163、-165  
 やC. I. Acid Blue-29、-126、-171、  
 -175、-183、C. I. Reactive Blue-7、  
 -14、-15、-18、-21、-25、等の直接染料、  
 酸性染料や反応性染料を使用することができる。

ブラック記録液用の黒色色素としては特開昭50-15622号、同50-17840号、同50-49004号、同51-5127号、同51-5128号、同51-52004号、同51-137506号、同53-61412号、同53-77706号、特公昭54-16243号に記載の色素、更にC. I. Direct Black-19、  
 -38、-71、-74、-75、-112、-117、C. I. Acid Black-1、-24、  
 -26、-48、-52、-58、-60、-107、  
 -109、-119、-131、-155等の色素を用いることができる。

本発明の水性記録液には防黴剤、酸素吸収剤も添加することができる。

- 69 -

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等)、カチオン性界面活性剤(例えばアルキルピリジウム硫酸塩等)、非イオン性界面活性剤(例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル等)あるいは両イオン性界面活性剤が使用できる。

本発明のインキが適用される被印字体としては紙、布、フィルムベース等が挙げられる。紙としては、特に制限はなく、一般にインクジェットプリントに用いられている紙を用いることができるが、特に好ましいのは、紙の上に粘土層やゼラチン層などを塗布して成る云々ゆるコート紙である。コート紙に関しては、例えば特開昭55-14472号及び同55-146786号の記載を参考にすることができる。

#### (実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、部は重量部を表わす。

#### 油性記録液方式

##### 実施例1

市販未コート原紙(坪量64g/m<sup>2</sup>)に、ス

- 71 -

防黴剤としては特開昭52-12008号に記載されているデヒドロアセト酸ナトリウム；

特開昭52-12009号に記載されている1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン；

特開昭52-12010号、同52-96105号に記載されている6-アセトキシ-2,4-ジメチル-m-ジオキサン；

特開昭50-15622号に記載されているホルマリン及びペンタクロロフェノールナトリウム；

特開昭51-30019号に記載されている安息香酸ナトリウム；

特開昭53-135707号に記載されている8-キノリノールのクエン酸塩等が有効である。

酸素吸収剤としては特開昭52-74406号、同53-61412号に記載されている亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩、同56-24472に記載されているD-グルコース、L-アスコルビン酸等が使用できる。

さらに表面張力調整剤としてアニオン性界面活性剤(例えばアルキル硫酸エステルナトリウム、

- 70 -

チレン-アクリル酸エステル共重合体の中空微粒子(粒子径0.3~0.4μm)43部(固型分量比、以下同じ)気相法無水シリカ(粒子径1.2μm)17部、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス12部、ポリ酢酸ビニルラテックス18部、ポリメチルメタクリレート微粒子(粒子径約8μm)10部よりなる塗布液を、固型分量が10g/m<sup>2</sup>となるようにワイヤーバーを使用して塗布しインクジェット記録用紙-1を調製した。

この記録用紙に、下記成分より作られたインク液を、ノズル孔径50μmのヘッドを設置した静電加速型インクジェット装置を用いて、ドット本数8本/mmにてインクジェット記録を行なった。

#### [インク液A]

本発明の色素(4)	6重量部
フタル酸ジエチル	30重量部
アジピン酸ジイソプロピル	44重量部
N,N-ジエチルドデカンアミド	20重量部

このインク液の比抵抗は3.6×10<sup>7</sup>Ω・cm(25°C)、粘度は7.1cp(25°C)であ

- 72 -



つた。このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。

このインクで印写した紙を水中に10分間浸しても画像のニジミや流れは認められなかった。

#### 実施例2

下記の組成からなるインク液B～Eを調製した。

##### 〔インク液B〕

本発明の色素(11)	6重量部
本発明の化合物(A-3)	4重量部
アジピン酸ジブチル	70重量部
ベンジルアルコール	20重量部

##### 〔インク液C〕

本発明の色素(13)	6重量部
本発明の化合物(A-7)	6重量部
マレイン酸ジブチル	61重量部
フタル酸ジエチル	22重量部
N-メチルピロリドン	5重量部

##### 〔インク液D〕

本発明の色素(20)	6重量部
本発明の化合物(A-18)	3重量部

-73-

用して塗布し、インクジェット記録用紙-2を調製した。

この記録用紙に、下記成分より作られたインク液を用いて実施例1と同様にインクジェット記録を行なった。

##### 〔インク液E〕

本発明の色素(30)	6重量部
マレイン酸ジブチル	54重量部
フタル酸ジエチル	25重量部
ベンジルアルコール	15重量部

このインク液の比抵抗は $3.2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、粘度は $7.4 \text{ cp}$  ( $25^\circ\text{C}$ )であつた。

このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。この画像を3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は1%以下であつた。

#### 実施例4

主として酸化ケイ素微粒子とポリビニルアルコールからなり、重量比で75:25の割合で含有

-75-

アジピン酸ジエチル	41重量部
フタル酸ジエチル	30重量部
ジプロピレングリコールモノ	
メチルエーテル	20重量部

これらの各インク液を実施例1と同様にインクジェット記録用紙に印写した。インク液B～Dともに良好な吐出性を示し、それぞれ鮮明なマゼンタ画像が得られた。これらの画像を室内光に3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は1%以下であつた。これらのインクで印写した紙を水中に10分間浸しても画像のニジミや流れは認められなかった。

#### 実施例3

実施例1と同じ原紙に、ポリスチレン微粒子(ダウケミカル製 PLASTIC PIGMENT 722) 50部(固型分重量比、以下同じ)湿式法シリカ(平均粒径 $2.7 \mu$ )15部、ポリメチルメタクリレート微粒子(粒径 $8 \mu$ )10部、ポリ酢酸ビニルラテックス25部よりなる塗布液を、固型分量が $10 \text{ g/m}^2$ となるようにワイヤーバーを使

-74-

している塗布層を設けたインクジェット記録用紙に実施例1と同様に印写した。但し、インク液は下記組成のものを用いた。

##### 〔インク液F〕

本発明の色素(31)	6重量部
フタル酸ジエチル	30重量部
アジピン酸イソプロピル	44重量部
N, N-ジエチルデカンアミド	20重量部

このインク液の比抵抗は $3.7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、粘度は $7.2 \text{ cp}$  ( $25^\circ\text{C}$ )であつた。このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。この画像を室内光に3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は3%以下であつた。

#### 実施例5

下記の組成よりなるインク液G～Iを調製した。

##### 〔インク液G〕

油溶性のシアン色素	5重量部
(下記に示す)	
フタル酸ジエチル	30重量部

-76-

アジピン酸ジイソプロピル 4.5重量部  
N, N-ジエチルドデカンアミド 2.0重量部  
〔インク液H〕

油溶性イエロー色素 5重量部  
(下記に示す)

フタル酸ジエチル 2.8重量部  
アジピン酸ジイソプロピル 4.5重量部  
N, N-ジエチルドデカンアミド 2.2重量部

〔インク液I〕

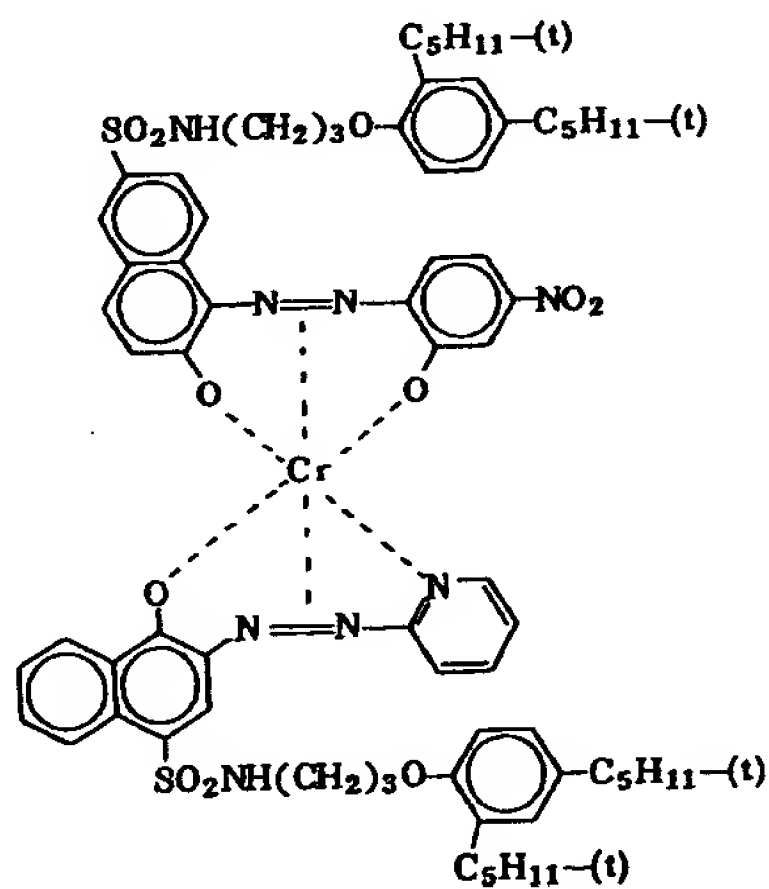
油溶性ブラック色素 6重量部  
(下記に示す)

フタル酸ジエチル 3.2重量部  
アジピン酸ジイソプロピル 4.5重量部  
N, N-ジエチルドデカンアミド 1.7重量部

これらの各インク液を実施例ノのインク液と共に、実施例ノで用いたと同じ静電加速型インクジェット装置に設置し、インクジェット記録紙に印写した。インク液(G)、(H)および実施例ノのインク液を単独で印写した部分は、それぞれ鮮やかなシアン、イエローおよびマゼンタ画像を形

- 77 -

〔油溶性ブラック色素〕



水性記録液方式

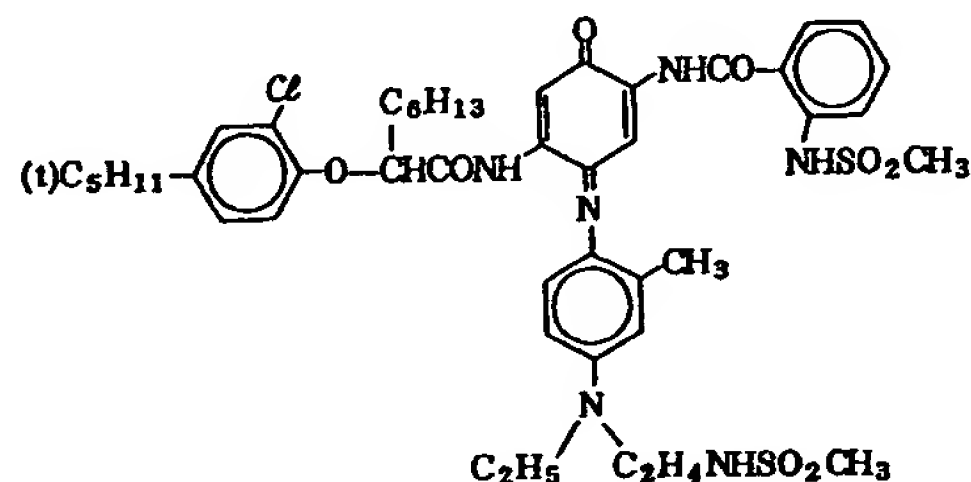
実施例 6

L B K P (広葉樹さらしクラフトパルプ) 1.0部を水度 C S F 4.30 cc に叩解し、タルク 5部、ケン化ロジン 1部、硫酸バンド 2部を添加して坪量 100 g/m<sup>2</sup> の原紙を長網抄紙機で抄

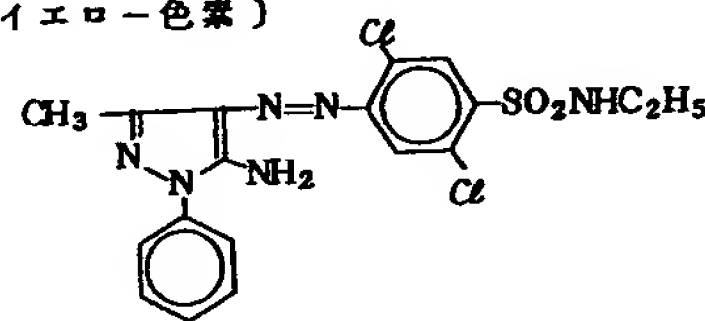
- 79 -

成し、また2種のインクが同等に重なった部分は、鮮やかな緑、赤および青の画像を形成した。またこれらの中間色の色再現も満足すべきものであった。インク液(I)を単独で印写した部分は濃度の高いブラック画像を形成し、このインク液と上記のインク液が重なった部分は「黒のしまり」が良好なカラー画像を形成した。

〔油溶性シアン色素〕



〔油溶性イエロー色素〕



- 78 -

紙した。抄紙時にサイズプレスで酸化でんぶんを固型分で2 g/m<sup>2</sup> 塗布した。

合成ゼオライト 7.0部、合成ケイ酸アルミニウム 3.0部、ヘキサメタリン酸ソーダ 0.3部、カゼイン 1.0部、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 1.0部、メラミン樹脂 1部及びポリエチレングリコール 2部よりなる固型分 3.0部の塗布液を調液した。

前述の原紙に、塗布液を固型分で片面 1.0 g/m<sup>2</sup> になるようにエアナイフコーターで塗布、乾燥し、次に、スーパーカレンダーを通して記録紙を作成した。

この記録用紙に、下記成分より作られたインク液を、ノズル孔径 50 μm のヘッドを設置したオンデマンド型インクジェット装置を用いて、ドット本数 8 本/mm にてインクジェット記録を行った。

〔インク液J〕

本発明の色素(54) 1.8部  
N-メチル-2-ピロリドン 15.0部  
ジエチレングリコール 2.0部

- 80 -

トリエタノールアミン 2.0部  
水 77.2部  
以上の配合物を30〜40℃K加熱しながら  
1時間攪拌した後、平均孔径0.8μm、直径  
47mmのマイクロフィルターFMタイプ(富士写  
真フィルム製)を用いて加圧ろ過(3kg/cm<sup>2</sup>)  
し、目的とするインキを得た。

同様に下記配合物を用いて本発明のインク  
液K〜Nを得た。

## 〔インク液K〕

本発明の色素(56) 1.8部  
チオジグリコール 15.0部  
ジエチレングリコールモノエ  
テル 2.0部  
トリエタノールアミン 2.2部  
水 79.0部

## 〔インク液L〕

本発明の色素(58) 2.0部  
1,3-ジメトキシメチル  
2-イミダゾリジノン 15.0部

- 81 -

水 81.9部  
いずれのインク液もインク液の吐出性は良好で  
あり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

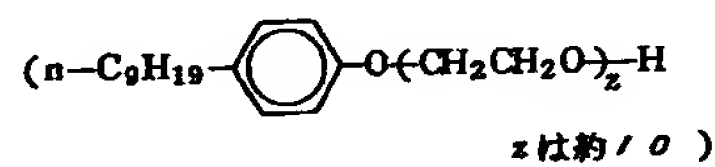
チオジグリコール 5.0部  
ジエチレングリコール 2.0部  
トリエタノールアミン 1.0部  
水 75.0部

## 〔インク液M〕

本発明の色素(59) 2.0部  
N-メチル-2-ピロリドン 10.0部  
スルホラン 5.0部  
トリエタノールアミン 1.0部  
水 82.0部

## 〔インク液N〕

本発明の色素(55) 2.0部  
N-メチル-2-ピロリドン 10.0部  
N-ヒドロキシエチルラクタ  
ミド 5.0部  
ノニオン界面活性剤 0.1部



トリエタノールアミン 1.0部

- 82 -

## 手続補正書

平成2年4月12日 適

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成2年特願第26406号
2. 発明の名称 インクジェット記録方法

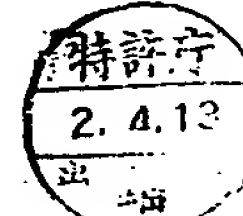
## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称(520) 富士写真フィルム株式会社  
代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フィルム株式会社 東京本社  
電話 (406)2537



- 83 -

- 824 -

方式  
審査



4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」  
の欄、「発明の詳細な説明」  
の欄

## 5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙  
- 1 の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下  
記の通り補正する。

## 1) 第 8 頁 2 行目の

「アリール基、」の後に

「ヘテロ環基、」

を挿入する。

## 2) 第 9 頁 10 行目の

「スルホ基」の後に

「、4 級アンモニウム基またはカルボキ  
シル基」

を挿入する。

## 3) 第 9 頁 15 行目の

「スルホ基を 1 個」を

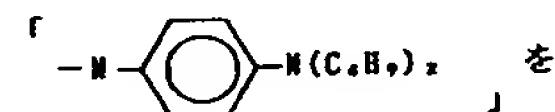
「1 個のスルホ基、4 級アンモニウム基

- 1 -

「ヘテロ環基（ピリジニル基、フラニル  
基等）」

を挿入する。

## 8) 第 22 頁 4 行目の化合物(2)の構造式中の



「—N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>」

と補正する。

## 9) 第 37 頁の化合物(61)の構造式中の



「(61)」



と補正する。

10) 第 39 頁 6 行目の化合物(68)の構造式の  
後に別紙-2 を挿入する。

11) 第 48 頁 2 行目の一般式(Ⅱ-5)の構  
造式中の

またはカルボキシル基を」

と補正する。

4) 第 10 頁 3 行目の「式中 R<sup>+</sup> は」の後に

「水素原子または」

を挿入する。

## 5) 第 13 頁 6 行目の

「R<sup>+</sup> はアルキル基」を

「R<sup>+</sup> は水素原子またはアルキル基」

と補正する。

## 6) 第 16 頁 8 行目の

「—CH—CH<sub>2</sub>—NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—SO<sub>3</sub>H、」を

「—CH—CH<sub>2</sub>—NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—SO<sub>3</sub>H、



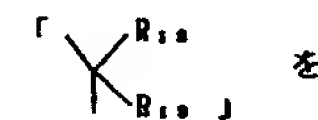
—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—COOH、」

と補正する。

## 7) 第 20 頁下から 2 行目の

「エニル基等）、」の後に

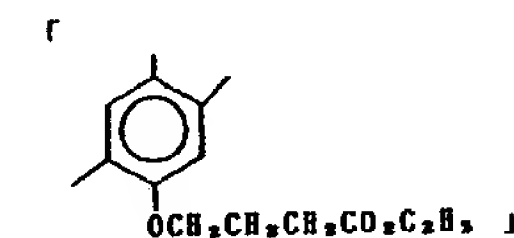
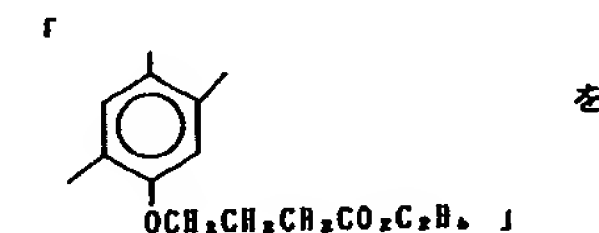
- 2 -



と補正する。

## 12) 第 52 頁 2 行目の化合物の(A-9)の

構造式中の



と補正する。

## 13) 第 56 頁 8 行目の化合物(A-35)の

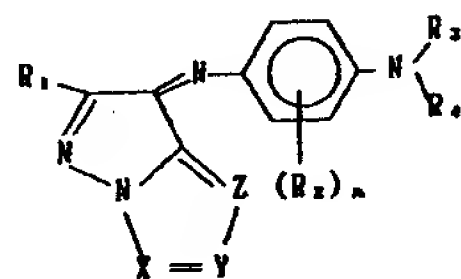
構造式の後に別紙-3 を挿入する。

別紙-1

特許請求の範囲

(1) 記録液を液滴状に噴射して受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法において、下記記録液が一般式(1)で表わされる色素を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

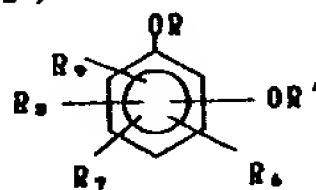
一般式(1)



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基を表わし、 $R_3$ 、 $R_4$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基を

- 1 -

一般式(II)



式中、 $R$ および $R'$ は水素原子、アルキル基、アシル基、又はスルホニル基を表わし、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ および $R_9$ はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、水酸基またはハロゲン原子を表わす。 $OR$ と $OR'$ のうち少なくとも一つは、これらのオルト位にある $R_6 \sim R_9$ のいずれかと互いに結合して、5員もしくは6員環を形成してもよく、また $R_6 \sim R_9$ のうち互いにオルト位の関係にある少なくとも一組が互いに結合して5員もしくは6員環を形成してもよい。

(3) 一般式(1)で表わされる色素がスルホ基、4級アンモニウム基またはカルボキシル基を有さず、記録液の溶媒が主として有機溶剤であることを特徴とする請求項(1)記載のインクジェット記録方法。

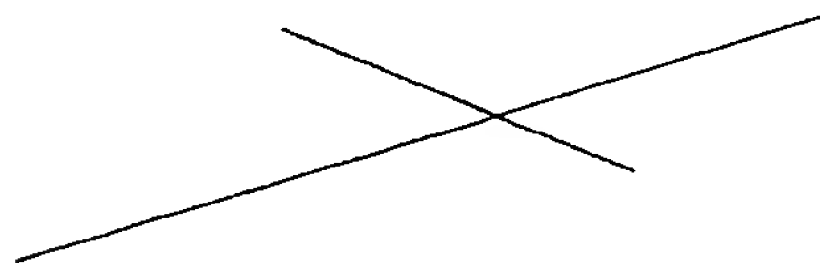
- 3 -

表わす。 $R_3$ と $R_4$ は互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_3$ と $R_4$ あるいは $R_3$ と $R_4$ が結合して環を形成してもよい。 $n$ は0~3の整数を表わす。 $X$ 、 $Y$ および $Z$ は

$R_5$   
|  
-C- または窒素原子を表わす( $R_5$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表わす)。

また $X$ と $Y$ が-C-の時あるいは $Y$ と $Z$ が-C-の時、互いに結合して飽和しない不飽和炭素環を形成してもよい。

(2) 画像中に下記一般式(II)で表わされる化合物を共存させることを特徴とする請求項(1)記載のインクジェット記録方法。

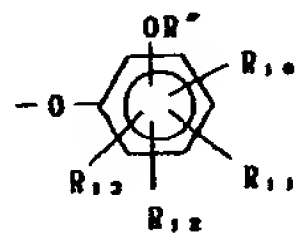


- 2 -

(4) 一般式(1)で表わされる色素が少なくとも1個のスルホ基、4級アンモニウム基またはカルボキシル基を有し、記録液の溶媒が主として水であることを特徴とする請求項(1)記載のインクジェット記録方法。

(5) 一般式(1)で表わされる色素が下記一般式(III)で表わされる基を有することを特徴とする請求項(1)記載のインクジェット記録方法。

(III)

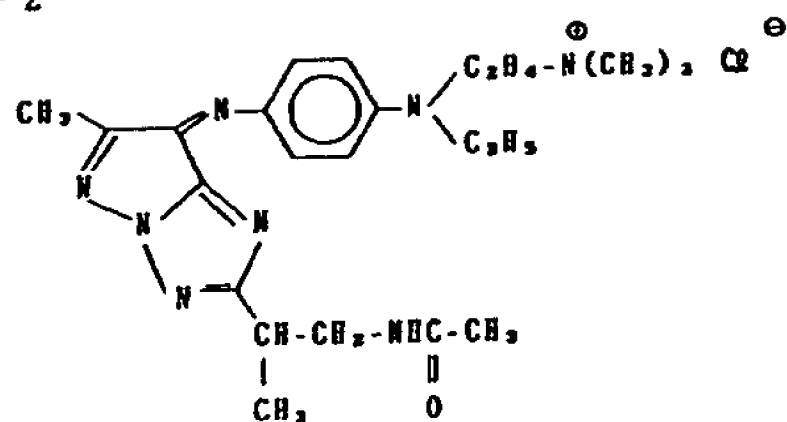


式中 $R''$ は水素原子またはアルキル基を表わし、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ および $R_{13}$ はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、水酸基またはハロゲン原子を表わす。 $OR''$ とオルト位にある $R_9 \sim R_{13}$ のいずれかと互いに結合して5員もしくは6員環を形成してもよく、また $R_9 \sim R_{13}$ のうち互いにオルト位の関係にある少なくとも一組が結合して5員もしくは6員環を形成してもよい。

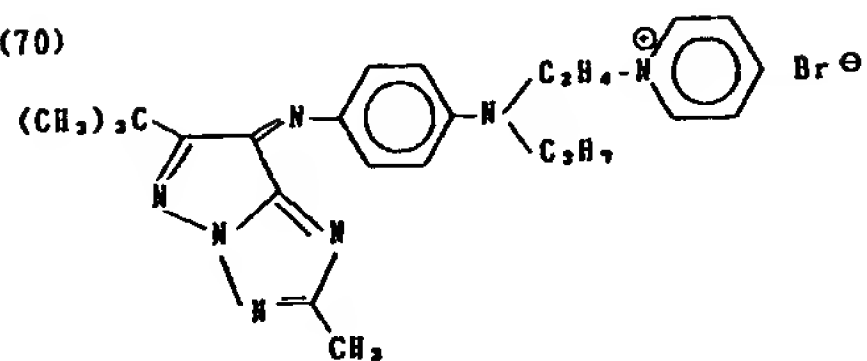
- 4 -

別紙 - 2

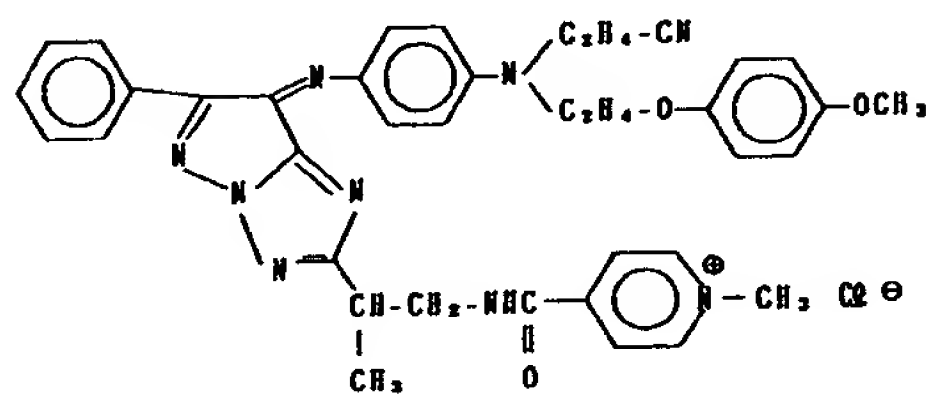
(69)



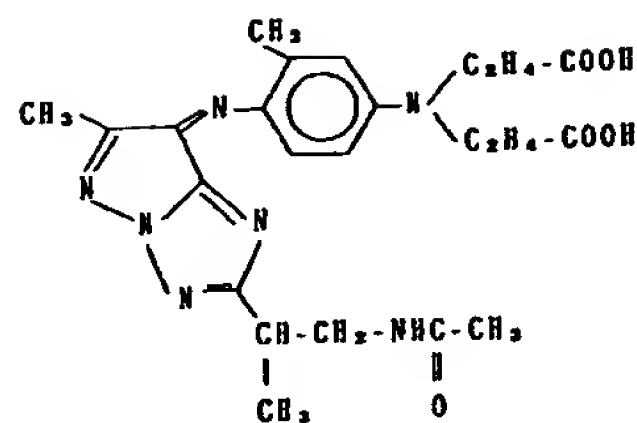
(70)



(71)



(72)

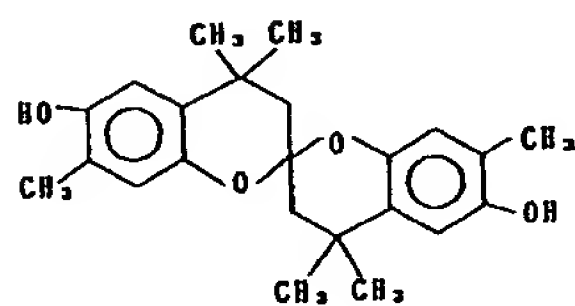


- 2 -

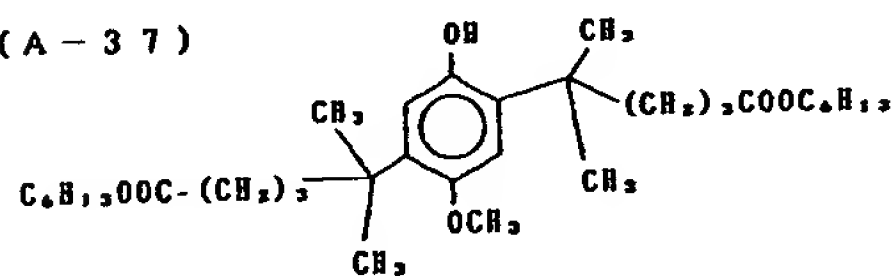
- 1 -

別紙 - 3

(A-36)



(A-37)



(A-38)

